

SÉRIE A, N° 185

N° D'ORDRE :

208

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le titre

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

J.-M. SCHMIDT

1^{re} THÈSE. — ETUDE SUR LE GLUCINIUM ET SON CHLORURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *24* Janvier 1929 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

M. GUICHARD.....
DARMOIS } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1929

SÉRIE A, N° 185

N° D'ORDRE :

208

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Bitre
LE ~~GRADE~~ DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

J.-M. SCHMIDT

1^{re} THÈSE. — ETUDE SUR LE GLUCINIUM ET SON CHLORURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *29* Janvier 1929 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

M. GUICHARD.....
DARMOIS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	R. DONGIER.
		H. LEBESGUE.	E. HLROUARD.

Professeurs	{	ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT.....	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
		G. JULIA.....	Mathématiques générales.
		A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie appliquée.		
N.....	Chimie minérale.		



E. PECHARD....	Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
A. DEREIMS.....	Géologie.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
H. BÉNARD.....	Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
E. DARMOIS.....	Physique.		

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR H. COPAUX

DIRECTEUR DES ÉTUDES A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

*Hommage de ma respectueuse et profonde
gratitude.*

A MES AMIS

ÉTUDE SUR LE GLUCINIUM ET SON CHLORURE

par M. J.-M. SCHMIDT.

En commençant le présent travail, je me proposais de perfectionner, si possible, les méthodes de préparation du glucinium métallique. Cette recherche m'a conduit à étudier certains des dérivés de ce métal.

Les moyens généraux et classiques employés pour extraire les métaux de leurs combinaisons naturelles, rencontrent dans le cas du glucinium des obstacles particulièrement difficiles à vaincre : nous devons reconnaître à présent que si, d'après les procédés les plus récents, on obtient sans trop de peine de petits échantillons de glucinium fondu, cette préparation ne semble pas encore près de passer dans la pratique industrielle.

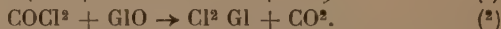
Au cours de ces essais, il m'a paru utile de consacrer une notable partie de mon attention à l'étude du chlorure, composé très actif, bien différent à cet égard de l'oxyde qui manifeste une si grande inertie et dont j'aurai occasion de parler également.

En définitive, une place prépondérante sera tenue dans ce mémoire par l'examen quantitatif de certaines propriétés chimiques et spécialement électro-chimiques du chlorure de glucinium.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DU CHLORURE DE GLUCINIUM

Parmi les différentes méthodes proposées pour préparer le chlorure de glucinium, nous avons choisi les deux suivantes qui nous ont paru susceptibles de se prêter à l'obtention de quantités importantes de produit ; elles sont basées sur l'action du chlore et du charbon ou celle de l'oxychlorure de carbone sur la glucine portée au rouge :



Le chlorure de glucinium, sublimable vers 450° , est condensé dans les parties froides de l'appareil.

Dans un certain nombre d'essais préalables, nous avons d'abord déterminé l'influence sur le rendement de quelques-uns des facteurs les plus importants : état de la glucine, température et durée de la chloruration.

Purification de la glucine : presque toute la glucine employée dans les préparations suivantes a été obtenue par précipitation à l'ammoniaque de solutions du sulfate. Celui-ci avait été purifié par des cristallisations successives. Notons à propos de ces cristallisations que les solutions doivent contenir un assez grand excès d'acide, sinon il se forme du sulfate basique et par évaporation des solutions on n'obtient que des

(1) LEBEAU, *An. Ch. Ph.*, t. XVI, p. 460, 1899.

(2) MATIGNON et PIÈTTE, *C. R.*, t. CLXXXIV, p. 853.

sirops se refusant à cristalliser. Sidgwick et Lewis ⁽¹⁾, qui ont publié récemment un travail intéressant sur la solubilité de la glucine dans les solutions de ses sels, admettent que la glucine forme avec l'ion Gl^{++} un cation complexe.

Notre glucine précipitée par l'ammoniaque était ensuite déshydratée par calcination à des températures déterminées, comme on l'indiquera plus loin.

I. — Préparations faites en petit.

a) Réduction par le chlore et le charbon :



La glucine était finement broyée avec un petit excès de charbon de sucre (125 o/o de la quantité théoriquement nécessaire pour la réduction). Le mélange, humecté d'un peu d'eau, était comprimé dans un moule à pastilles, desséché par cuisson au rouge en l'absence d'oxygène et concassé. 10 g. du mélange étaient introduits dans un tube de silice fondue, de 20 mm. de diamètre intérieur, que parcourait ensuite un courant de chlore sec. On chauffait dans un four électrique à enroulement de nichrome.

Comme mesure du rendement, j'ai adopté la perte de poids subie, au bout d'un même temps, par les comprimés pesés, avant et après expérience, avec la nacelle qui les contenait. J'ai ainsi constaté les faits suivants :

1° La glucine précipitée et cuite préalablement à une température n'exédant pas 800° se laisse attaquer par le chlore, en présence du carbone, plus vite que l'oxyde porté à 1100°,

2° Le rendement d'une chloruration est meilleur à 900° qu'il ne l'est à 800° ou à 1000-1100° ce qui semble montrer que l'accélération due à l'élévation de la température est plus que compensée, dans ce dernier cas, par la modification que subit la glucine à 1000-1100° par cristallisation lente ;

(1) *Journ. Chem. Soc.*, juin 1926, p. 1287.

3° L'attaque, très vive au début, se ralentit bientôt. Toute l'action du chlore se portait d'abord sur les parties du mélange qui étaient rencontrées les premières et l'attaque des autres parties ne se produisait visiblement qu'au bout d'une heure environ.

b) *Réduction par le phosgène :*



La glucine (3 g.), placée dans une nacelle de porcelaine, était introduite dans le même tube de silice de 20 mm. de diamètre. Le rendement était déterminé de la même manière et pouvait l'être avec plus de précision que dans le cas précédent puisque la perte de poids de l'ensemble glucine + nacelle devait être attribuée uniquement à la disparition de l'oxyde transformé en chlorure. Mais l'oxychlorure de carbone s'est montré capable d'attaquer notablement la porcelaine : la perte de poids de la nacelle s'est élevée jusqu'à 7 o/o de la diminution de poids totale. On lui a substitué alors une nacelle de silice sur laquelle le phosgène était sans action.

Comme dans les essais précédents sur la chloruration de la glucine en présence du charbon, nous avons constaté une réactivité plus grande dans la glucine cuite à basse température, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU I

Taux des pertes de poids de la glucine chauffée à 900° pendant une heure dans un courant de COCl² et sous un même débit.

Glucine cuite à 800° au plus	Glucine cuite à 1100°
83	47
74	37
75	43
En moyenne : 77,3 o/o	42,3 o/o

J'ai déterminé par la méthode du flacon la densité de la glucine cuite à 800° et de celle cuite à 1100° . Pour la première j'ai trouvé : 2,86 ; pour la seconde : 3,04. La différence de réactivité semble due à l'inégalité des surfaces que les deux états de l'oxyde offrent aux réactifs. Elle s'accorde avec un fait constaté antérieurement par MM. COPAUX et MATIGNON⁽¹⁾ : la glucine cuite à basse température se dissout plus rapidement dans l'acide fluorhydrique que celle cuite à haute température.

En somme, le procédé à l'oxychlorure de carbone présente sur le traitement de la glucine par le chlore et le charbon le double avantage de dispenser de la préparation du mélange d'oxyde et de charbon et de laisser un résidu bien défini directement utilisable pour une nouvelle préparation. Il suffit avant de s'en servir à nouveau de chauffer la glucine résiduaire vers 500° pour éliminer les petites quantités de chlorure dont elle est toujours imprégnée quand on la sort du four et qui, en attirant l'humidité atmosphérique sur l'oxyde, diminueraient sensiblement le rendement des chlorurations suivantes.

D'autre part, la température de chloruration la plus favorable sera de 900° et il y a avantage à ne pas dépasser cette température pendant la calcination de la glucine.

Quant à la durée, nous avons reconnu que la vitesse de chloruration varie au cours du temps, l'action du chlore se portant d'abord sur les éléments les plus fins et la surface d'attaque diminuant progressivement.

II. — Préparations faites en grand.

Pour mes chlorurations ultérieures, j'ai construit un appareil d'assez grandes dimensions que représente la figure 1.

(¹) H. COPAUX et C. MATIGNON, *C. R.*, t. CLXXI, p. 550, 1925.

Il consiste en un gros tube de silice fondue ayant 80 mm. de diamètre intérieur et 1 m. de long. Ce tube est chauffé sur une longueur de 60 cm. dans un grand four électrique à fil de nichrome (enroulé sur un manchon de silice de 100 mm. de diamètre). 100 g. environ de glucine étaient introduits dans le tube. L'oxychlorure de carbone, venant d'une bouteille d'acier, passait d'abord dans un barboteur à acide sulfurique concentré, servant simplement d'indicateur

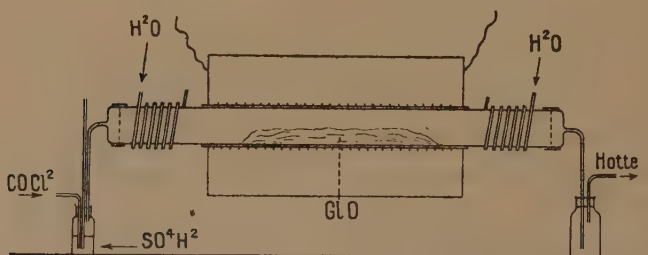


Fig. 1.

de débit. La température était mesurée avec un couple thermo-électrique.

Dans chaque chloruration, le four était maintenu à 900° pendant 3 à 4 heures. On le laissait ensuite refroidir et on l'ouvrait après avoir balayé l'oxychlorure de carbone par un courant d'azote, précaution indispensable pour pouvoir vider le tube de son contenu sans être incommodé par le phosgène.

Le chlorure de glucinium était condensé dans la partie postérieure de l'appareil en assemblages de belles aiguilles ayant 2 à 3 cm. de long.

Selon la vitesse du courant de COCl_2 , nous avons obtenu dans chaque opération les quantités de chlorure suivantes :

Vitesse du courant de COCl_2 en litres par heure	Poids de Cl^*Gl recueilli en 3 heures pour 100 g. de GlO mis en œuvre
8	50 g.
20	90 g.
40 à 50	120 g.

En définitive, j'ai adopté le débit de 20 litres par heure. On voit que le procédé se prête bien à l'obtention de quantités importantes de chlorures de glucinium.

Si l'on compare ces nombres à ceux que MM. Matignon et Cathala ⁽¹⁾ ont publiés sur le même sujet, on constate que les productions horaires indiquées ici sont très supérieures à celles de ces auteurs qui n'ont pas dépassé 1 g. 6 de chlorure à l'heure pour un débit de 1 l. 915 de COCl_2 par heure. Cela tient surtout à la différence des masses d'oxyde mises en œuvre; MM. Matignon et Cathala n'indiquent pas la masse qu'ils ont mise en expérience, mais elle était certainement très inférieure aux 100 g. que nous employons.

Analyse du chlorure.

Cette opération demande des précautions spéciales à cause de l'extrême hygroscopicité du chlorure et de l'hydrolyse qui en résulte.

Pour éviter le plus possible les pertes de chlore, nous avons effectué les dissolutions en vase clos de la manière suivante : le chlorure est introduit dans un petit tube qu'on place lui-même dans un flacon au fond duquel se trouve une petite couche d'eau. Avant de renverser le flacon pour mettre l'eau en contact avec le chlorure, on laisse celui-ci absorber les vapeurs d'eau pendant quelques jours.

Le chlore était dosé pondéralement à l'état de sel d'argent;

⁽¹⁾ MATIGNON et CATHALA, *C. R.*, t. CLXXXI, p. 1066, 1925.

la glucine était précipitée par l'ammoniaque à chaud et pesée. Dans la glucine précipitée, j'ai recherché la silice par évaporation avec un mélange d'acide fluorhydrique et sulfurique purs. Il n'y a pas eu diminution de poids.

Les nombres suivants sont les résultats d'analyses faites à différentes époques sur des échantillons de chlorure de préparations distinctes :

	Trouvé		Calculé
Gl o/o.	11,34	11,37	11,29
Cl o/o.	87,02	87,16	88,71
Total	98,36	98,53	100,00

Le chlorure ne contenait pas de métaux étrangers. Le déficit, soit 1 o/o dans le meilleur des cas, doit donc être mis sur le compte de l'hydrolyse qu'entraînent inévitablement les manipulations de ce chlorure à l'air. Le chlore est en défaut à cause du départ d'acide chlorhydrique qui se produit chaque fois qu'on ouvre un récipient contenant du chlorure de glucinium.

Essais de fusion. — Le chlorure de glucinium de nos préparations, constitué par un feutrage volumineux d'aiguilles cristallines, incolores, offrait une grande surface à l'action de l'humidité atmosphérique. J'avais pensé qu'après fusion, il serait plus maniable, par suite de la réduction de la surface offerte à l'hydratation.

Quand on chauffe avec précaution du chlorure de glucinium, il fond vers 400°, mais non sans se sublimer dans une très forte proportion. Le sel fondu a d'ailleurs, en grande partie, la consistance d'une mousse, car il est continuellement brassé par d'innombrables petites bulles qui soulèvent la masse et en augmentent considérablement le volume. Ce boursoufflement persiste pendant très longtemps.

Après diverses tentatives qui n'ont pas donné de meilleurs

résultats, j'ai renoncé à fondre préalablement le chlorure de glucinium et me suis contenté de l'employer sous sa forme cristalline habituelle, en le manipulant aussi rapidement que possible.

Dans les cas où le chlorure devait être employé à l'état le plus pur possible, je le distillais dans un courant d'azote.

Action de l'ammoniac, de l'amidure de sodium et du sodammonium sur le chlorure de glucinium.

On sait que le chlorure de bore, par exemple, peut fixer de l'ammoniac avec formation de combinaisons moléculaires que l'action de la chaleur transforme ensuite en amidure, en imidure et même en azoture de bore. Or, le glucinium est voisin du bore dans le tableau de classification des éléments. Il m'a donc paru intéressant de savoir si le chlorure de glucinium se prêtait à la même suite de réactions. M. Lebeau⁽¹⁾ avait déjà fait allusion à une fixation de l'ammoniac par le chlorure de glucinium.

Le chlorure de glucinium est soluble dans de nombreux solvants organiques anhydres : alcool, éther, acétone, pyridine et la dissolution s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur. En revanche, il est à peu près insoluble dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le sulfure de carbone qui peuvent être employés comme modérateurs de la réaction quand ils sont ajoutés aux solvants organiques ci-dessus mentionnés.

J'ai observé qu'un courant d'ammoniac sec, passant dans une solution de chlorure de glucinium au sein d'un mélange de benzène et d'acétone anhydres, détermine une réaction : le liquide dépose un précipité volumineux et d'aspect amorphe. Ce précipité, analysé après lavage avec un

⁽¹⁾ *An. Ch. Ph.* (7), 460, 1899.

mélange de benzène et d'acétone secs et dessiccation dans le vide, contient 42,8 o/o de Cl^2Gl et 8,8 o/o de NH^3 , soit 0 mol. 96 de NH^3 par molécule de Cl^2Gl . Ce corps semble donc composé de chlorure de glucinium et d'ammoniac à molécules égales, mais il contient en outre 48 o/o de matière organique, provenant évidemment d'une fixation de l'acétone.

Si pour préparer un corps moins complexe, on essaye de faire agir l'ammoniac sur le chlorure sec, on obtient, sans difficulté, une combinaison moléculaire de ces deux composés :

Le chlorure de glucinium était d'abord redistillé dans un tube de verre parcouru par un courant d'azote. Après refroidissement complet, l'azote était remplacé par un courant d'ammoniac sec. Le chlorure condensé s'échauffait considérablement, au point de provoquer la rupture du tube lorsque l'action était trop rapide ; en 30 à 40 minutes toute la masse fondait en une cire jaune qui, quelque temps après, se solidifiait de nouveau avec une grande augmentation du volume. Le dégagement de chaleur se faisait sentir encore pendant 3 à 4 heures.

Le corps formé était très léger, nullement hygroscopique, Son analyse nous a donné les nombres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $\text{Cl}^2\text{Gl}, 2\text{NH}^3$
Gl . . .	8,1	7,9
Cl . . .	60,9	62,3
NH^3 . . .	30,8	29,8
—	<u>99,8</u>	<u>100,0</u>

Ce corps contient donc 2 mol. 1 de NH^3 par molécule de Cl^2Gl . Dans le produit d'une autre expérience où l'action de l'ammoniac avait été plus prolongée, j'ai trouvé 2 mol. 9 d'ammoniac par molécule de Cl^2Gl . La réaction semblait

conduire à un mélange de plusieurs combinaisons ammoniacales du chlorure de glucinium ⁽¹⁾.

Sous l'action de la chaleur celles-ci ne fournissent pas d'amidure, ni d'imidure : le corps à 2 mol. 1 de NH^3 ci-dessus a été chauffé dans un courant d'azote. Il fondait vers 350^0 . A 700^0 on pouvait observer une faible distillation. Le résidu avait un aspect vitreux et était hygroscopique. Le glucinium et le chlore y étaient présents dans le rapport qui répond à la formule Cl^2Gl ; il y avait encore 1 mol. 75 de NH^3 par molécule de Cl^2Gl . Cette stabilité relative de la combinaison ammoniacale du chlorure de glucinium est remarquable.

En faisant agir l'ammoniac sur les vapeurs de chlorure de glucinium à 800^0 , on obtient de même un produit d'addition sans fixation de glucinium sur l'azote.

L'amidure de sodium chauffé vers 500^0 dans un courant d'hydrogène avec le chlorure de glucinium conduit à des composés d'addition identiques aux précédents et le glucinium ne se substitue pas à l'hydrogène dans l'ammoniac.

Le chlorure de glucinium paraît très peu soluble dans *l'ammoniac liquide* ; il s'y combine en donnant un dépôt blanc, très volumineux. Le sodium ajouté à ce milieu n'a pas eu d'action sur le dépôt. Avec la solution ammoniacale du sodammonium, le chlorure de glucinium ne réagit pas autrement, non plus, qu'il ne le fait avec l'ammoniac liquide seul : j'ai séparé un corps répondant à la formule $\text{Cl}^2\text{Gl}, 2\text{NH}^3$.

⁽¹⁾ Pendant que je poursuivais ces essais, Biltz et Messerknecht étudiaient par la méthode des tensions de dissociation la composition des combinaisons que forment avec l'ammoniac l'iodure, le bromure et le chlorure de glucinium. Pour ce dernier ils ont trouvé des complexes à 2, 4, 6 et 12 mol. de NH^3 . *Zeitschr. anorg. chem.*, t. CXLVIII, p. 157-169, 1925.

Action de l'acide bromhydrique sur le chlorure de glucinium.

Parmi les propriétés du chlorure de glucinium, je mentionnerai incidemment la transformation partielle qu'il subit sous l'influence du gaz bromhydrique :

1° Préparation de l'acide bromhydrique :

Un courant d'hydrogène (débit : 1 l. 700 par heure) se chargeait de vapeurs de brome en passant dans plusieurs flacons à brome liquide ; il traversait ensuite un tube rempli de charbon actif chauffé à une température déterminée. La teneur en acide bromhydrique des gaz sortant du tube a été déterminée pour des valeurs variables de la température. La transformation du brome en acide bromhydrique était complète dès 500° : on avait alors un courant gazeux titrant 35 o/o de BrH en volume, le reste étant de l'hydrogène.

2) Les essais de déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique dans le chlorure de glucinium étaient effectués de la manière suivante :

Le chlorure de glucinium était maintenu à température constante pendant 1 heure dans ce courant de gaz à 35 o/o d'acide bromhydrique. Puis le gaz bromhydrique en excès était expulsé par un courant d'azote et les halogénures de glucinium étaient dissous dans l'eau avec les précautions habituelles. Le chlore et le brome de la solution étaient dosés par la méthode potentiométrique, très commode pour le dosage des halogènes mélangés et suffisamment précis comme j'ai pu m'en rendre compte sur des mélanges synthétiques.

A 325°, 12 o/o seulement du chlorure de glucinium s'étaient transformés en bromure. A 400° le taux de la substitution était de 16 o/o. Il était impossible d'élever la température davantage à cause de la volatilité du chlorure et il semblait peu probable qu'en prolongeant la durée de l'expérience on puisse

arriver à une transformation complète en un temps raisonnable. Pour en avoir la certitude, j'ai fait un essai à 375° durant 7 heures. Au bout de ce temps 36 atomes de chlore sur 100 avaient été remplacés par du brome.

Bien qu'il ne soit pas douteux que la réaction aboutisse au déplacement complet de Cl par Br, cette substitution n'est pratiquement pas utilisable pour la préparation du bromure de glucinium. C'est pourquoi j'ai dû préparer ce bromure directement par action du brome sur le carbure de glucinium. Nous y reviendrons à propos de l'étude de la conductivité électrique des solutions du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

CHAPITRE II

ANALYSE THERMIQUE DES SYSTÈMES BINAIRES FORMÉS PAR LE CHLORURE DE GLUCINIUM ANHYDRE AVEC DIVERS CHLORURES MÉTALLIQUES.

Le chlorure de glucinium possède une grande aptitude à se combiner avec des substances diverses de nature organique dont un certain nombre a été cité précédemment (éther, acétone, alcool éthylique etc.).

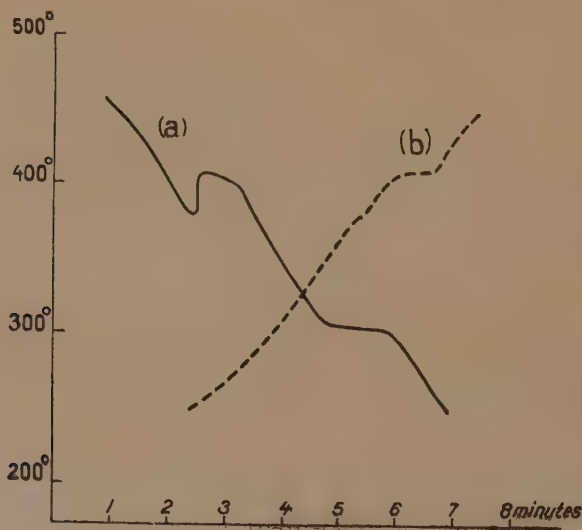


Fig. 2.

On doit s'attendre d'autre part, en raison de l'existence bien connue de fluoglucicates très stables, à l'existence de

chlorures doubles, formés par le chlorure de glucinium avec les chlorures métalliques et qui, à ma connaissance, n'ont jamais été décrits.

Je me suis adressé à la méthode de l'analyse thermique pour avoir à ce sujet des renseignements quantitatifs.

Je reproduirai d'abord (fig. 2) une courbe de refroidissement (*a*) et d'échauffement (*b*) du chlorure de glucinium seul :

On voit en (*a*) que la solidification se produit après une surfusion accusée par une recalescence très marquée. A 300° , le chlorure de glucinium subit, pendant le refroidissement, une transformation exothermique qui provoque un arrêt net et prolongé dans l'abaissement de la température : c'est ce qu'indique le palier horizontal de la courbe. Cette particularité ne se retrouve pas sur les courbes d'échauffement (*b*). En revanche, le point de fusion du chlorure s'y trouve placé à 404° , un peu plus haut que sur les courbes de refroidissement.

Mode opératoire adopté dans l'établissement des diagrammes de fusibilité.

Les mélanges de chlorures à étudier ont été préparés dans des tubes à essai en verre difficilement fusible (Iéna ou Pyrex) de 13 à 14 mm. de diamètre intérieur et 150 mm. de longueur,

Pour obtenir des mélanges bien homogènes, j'ai dû les soumettre à une fusion préalable exigeant beaucoup de soin. A cet effet le tube, garni de chlorure, était bouché avec un tampon d'amiante pour diminuer le plus possible l'accès de l'humidité, puis chauffé sur la flamme d'un bec Bunsen ; la masse fondue était agitée avec une baguette de silice jusqu'à disparition complète de particules solides, ce qui, suivant la miscibilité plus ou moins grande des deux chlorures, demandait de 8 à 20 minutes.

Un obstacle particulièrement gênant pour l'exécution

rapide de cette opération est la propriété que présentent les mélanges de se soulever en mousse quand on les chauffe un peu trop au-dessus de leur point de liquéfaction. Cette production de mousse, certainement imputable au dégagement de la petite quantité de ClH que retient le chlorure de glucinium à froid, nuit beaucoup au bon contact avec l'autre chlo-

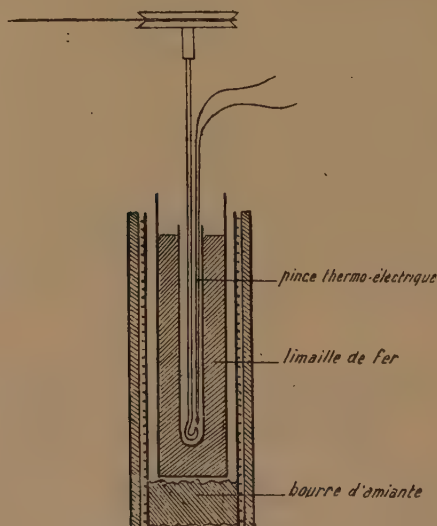


Fig. 3.

rure ajouté ; elle est surtout marquée dans les mélanges riches en Cl^2Gl et ne diminue sensiblement qu'au bout d'un chauffage très long.

C'est là une grande difficulté pratique contre laquelle j'ai eu constamment à lutter au cours de ces expériences. Il peut arriver, en effet, que par une élévation de température d'une trentaine de degrés au-dessus de la fusion totale, le mélange mousse au point de menacer de sortir de son récipient ; aussi, dans les chauffages ultérieurs au four électrique, ai-je dû m'astreindre à limiter le plus strictement possible les surchauffes au delà de la liquéfaction.

Cette première opération terminée, j'ai placé le tube à essai, toujours bien bouché, dans l'axe géométrique d'un tube de fer plus gros (fig. 3) de 30 mm. de diamètre intérieur sur 170 mm. de hauteur. Ce tube était maintenu par un support indépendant du four.

L'espace annulaire compris entre le tube à essai et le tube de fer était rempli de limaille de fer. La partie chauffante était constituée par un tube de porcelaine à enroulement de nichrome, fermé en bas par une bourre d'amiante.

Quand la température voulue était atteinte, on agitait encore énergiquement le mélange fondu avec une baguette de quartz, puis on y abaissait un agitateur formé d'une tige de quartz terminée en ergot et mise en rotation rapide par un petit moteur magnéto-électrique. Je plongeais alors dans la masse fondue la soudure nue d'un couple thermo-électrique Pt-PtRh.

Ce couple, se corrodant à la longue, a été vérifié à de nombreuses reprises. Il était relié dans les premières expériences à un millivoltmètre à cadran ; mais bientôt j'ai substitué à la lecture directe, peu commode pour des mesures aussi difficiles, l'enregistrement photographique. Je me suis servi pour cela de l'enregistreur de Rengade.

J'ai opéré dans de telles conditions que la vitesse de refroidissement, dans la zone d'observation, fût de 15 à 20° par minute. Pour les systèmes où cette zone se trouvait située à basse température, une augmentation convenable du rayonnement pouvait être produite par l'enlèvement, pendant le refroidissement, du manchon de chauffage.

Comme une variation du volume des mélanges n'entraîne pas une variation proportionnelle de la longueur des paliers eutectiques, j'ai eu soin de maintenir le volume constant pour chaque système ; il était en moyenne de 2 cm³ 5, ce qui correspondait à un poids moyen de 6 g. Pour les mélanges contenant du chlorure de thallium ou du chlorure d'argent, ce volume a pu être réduit à 1 cm³, sans que les mesures

cessent d'être très nettes, vraisemblablement à cause de la grande chaleur de cristallisation de ces sels.

En raison de la présence d'oxygène dans mon chlorure de glucinium et de la facilité avec laquelle il est décomposé par l'humidité de l'air, je me suis demandé s'il n'y aurait pas lieu de doser, après expérience, le contenu des mélanges en glucine. Cependant, les analyses mentionnées plus haut montrent que la quantité d'oxygène primitivement contenu dans mon chlorure était faible; d'autre part la décomposition éventuelle provoquée par l'humidité de l'atmosphère pendant le refroidissement des mélanges était certainement négligeable, car j'ai constaté à maintes reprises que deux courbes faites consécutivement avec le même mélange étaient sensiblement identiques. Comme je n'ai jamais senti dans mes mesures aucune difficulté pouvant être attribuée à la présence de cette glucine; qu'en outre j'ai eu à combattre, par ailleurs, de grands obstacles pratiques, conséquences de la nature particulière du chlorure de glucinium, j'ai cru pouvoir me dispenser de compliquer ces expériences par un supplément de manipulations qui n'aurait guère été compensé par un surplus appréciable de précision.

Système Cl^2Gl — ClNa .

L'échantillon de chlorure de sodium dont je me suis servi fondait à 775° . Dans cette série d'expériences j'ai relevé la température de 15 en 15 secondes par lecture directe sur un millivoltmètre. Les paliers eutectiques ou de transition, au lieu d'être horizontaux, étaient plus ou moins inclinés; ils étaient, en outre, déformés par une légère surfusion.

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau II; représentés graphiquement, ils donnent le diagramme de la figure 4. Le liquidus se divise en trois parties dont l'une, tracée en pointillé, a dû être extrapolée, le point de solidifi-

cation commençante des mélanges correspondants n'ayant pu être déterminé avec assez de certitude. Ces mélanges ne

TABLEAU II
 $Cl^2Gl - ClNa$.

Cl^2Gl en molécules o/o	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques ou de transition en sec. par g.
0	77 ⁵⁰	»	»
10	?	305 ⁰	4
20	562 ?	310	8
30	400 ?	310	18
35	?	310	14
40	298	212	12
45	266	213	15
50	224	215	20
55	236	215	18
60	270	215	15
70	320	214	12
80	355	205	< 6
90	375	210	< 6
100	404	»	»

laissaient distiller que peu de Cl^2Gl à haute température ; ils étaient de couleur rose-brun et plus visqueux que les mélanges moins riches en Cl^2Gl .

La branche de courbe CD a son maximum virtuel F sur la verticale passant par la division 33 de l'axe des abscisses, elle est donc relative à la séparation d'un corps de formule $GlCl^4Na^2$. L'ordonnée de ce maximum indique 320° environ comme température de fusion de ce chloro-sel ; cependant, il n'est stable en réalité que jusqu'à 310°, comme l'indique l'horizontale EC des paliers de transition.

Le chlorure de glucinium, se déposant le long de BD, forme avec le complexe $GlCl^4Na^2$ un système à mélange

de cristaux eutectiques. La composition eutectique, indiquée par le point de rencontre D, correspond à une teneur en

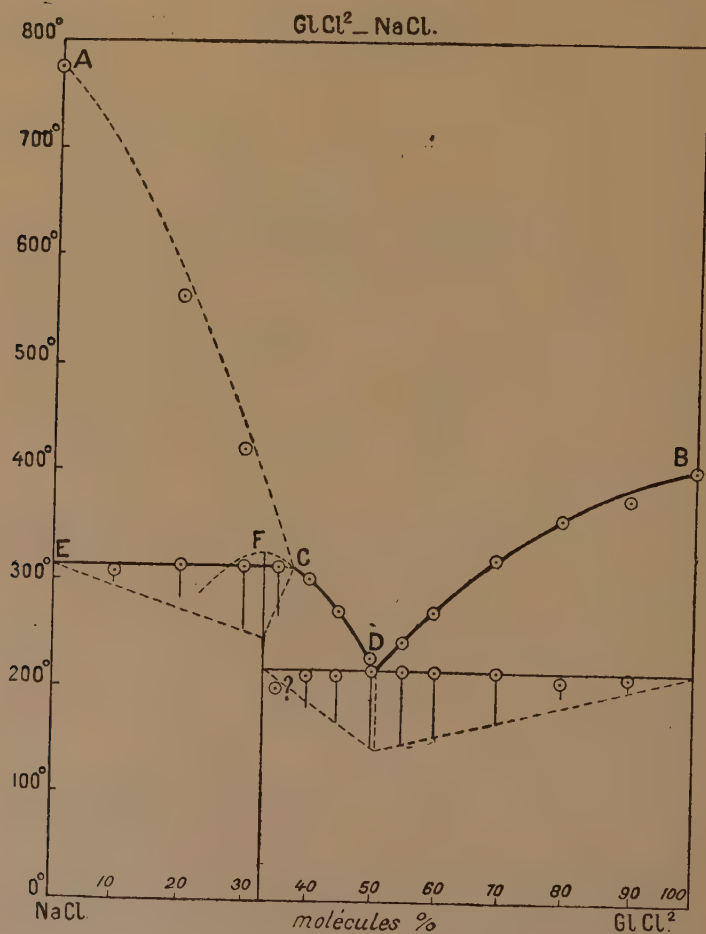


Fig. 4.

Cl^2Gl de 58,7 o/o en poids (51 o/o en mol.). Le point de fusion du conglomerat eutectique est situé à 215°.

Système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClLi}$.

Pour l'étude de ce couple, j'ai préparé du chlorure de lithium en dissolvant le carbonate pur dans de l'acide chlorhydrique; ClLi , extrait par évaporation de la solution dans une capsule de quartz, fondait à 630° .

TABLEAU III
 $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClLi}$.

Cl^2Gl en molécules o/o	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques ou de transition en sec. par g.
0	630°	»	»
15	551	350°	7
25	480	350	10
30	438	350	13
35	392	350	15
37,5	370	(?) et 292	8
41	348	295	3
44	343	297	4
50	325	300	10
55	306	300	15
65	328	300	13
75	350	300	8
85	368	295	4
91	380	293	3
100	400	»	»

Les mesures de température ont été effectuées par lecture directe comme pour les mélanges $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClNa}$. Nous en donnons les résultats avec les concentrations auxquelles ils se rapportent dans le tableau III, auquel correspond le graphique de la figure 5.

Ce diagramme est tout à fait analogue à celui de la figure 4 : entre les deux branches extrêmes du liquidus s'intercale une troisième branche, CD, avec maximum pour un mélange à 33 mol. o/o, de Cl^2Gl , elle est donc le lieu des

points de solidification commençante d'une combinaison de formule GlCl^4Li^2 ; par conséquent, en C le système est, selon

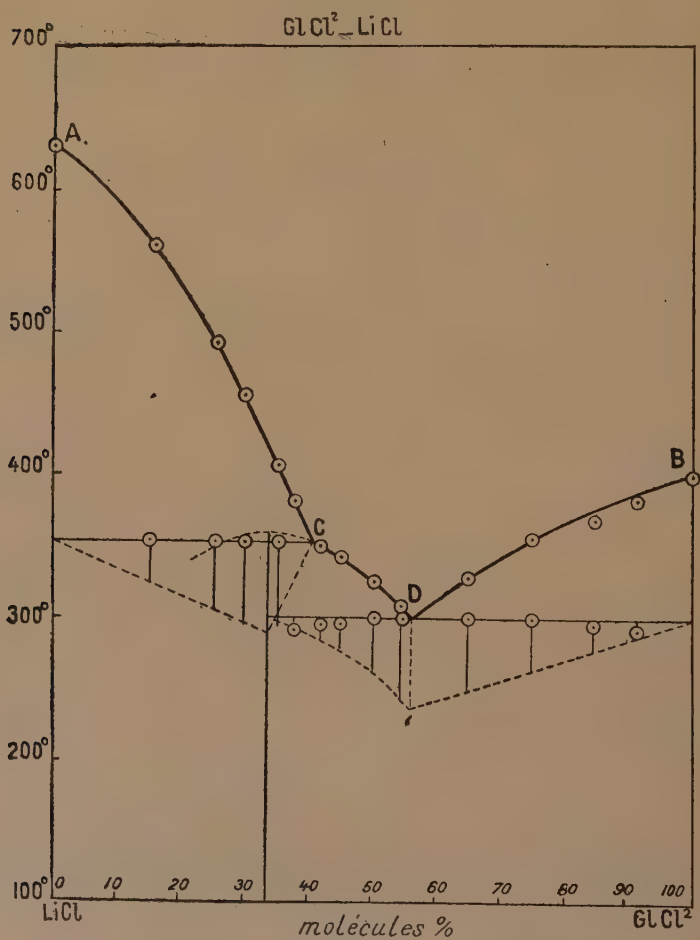


Fig. 5.

la règle des phases, invariant puisque le liquide est en équilibre avec deux espèces de cristaux, ceux de ClLi et ceux de GlCl^4Li^2 ; du nombre des conditions physiques variables

nous pouvons, en effet, déduire la pression qui, étant égale à celle de l'atmosphère, reste constante.

Le point de fusion du chloroglucinate de lithium se trouve théoriquement situé vers 360° : mais effectivement, il se dissocie en ses constituants à 350° . L'eutectique que forme ce chlorosel avec Cl^2Gl fond à 300° ; il contient 56 mol. de Cl^2Gl pour 44 de ClLi .

Constatons que la solidification eutectique se produit avec retard dans les deux parties extrêmes du solidus et qu'un retard se manifeste aussi lors du dépôt des cristaux de Cl^2Gl dans les mélanges très riches en ce sel. Ces deux observations s'appliquent d'une manière générale à tous les systèmes que j'ai étudiés.

On a vu (fig. 4) que ClNa , quoique beaucoup moins fusible que ClLi , peut donner avec Cl^2Gl , à concentrations égales, des mélanges qui fondent presque 100° plus bas.

Système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClAg}$.

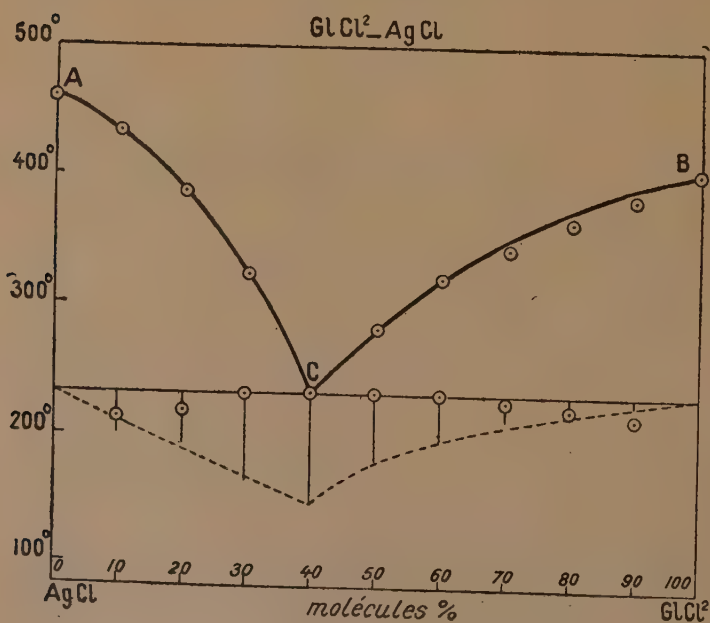
J'ai étudié le diagramme thermique des mélanges du chlorure de glucinium avec le chlorure d'argent en raison de l'analogie qui existe entre l'argent et les métaux alcalins, en particulier le sodium.

J'ai préparé ClAg à l'abri de la lumière en traitant une solution de nitrate par l'acide chlorhydrique. Le précipité, séché à l'étuve à 120° , fondait à 461° . Bien que le volume de mélange employé ne fût, en moyenne, que de 1 cm^3 , les courbes individuelles de cette série étaient très nettes. Elles ont été tracées, pour ce système ainsi que pour tous ceux qui suivent, par enregistrement photographique. Le diagramme général (fig. 6) montre que les mélanges contenant moins de 40 mol. o/o (point C) de Cl^2Gl déposent d'abord du chlorure d'argent pur (branche AC) ; ceux qui sont plus riches en Cl^2Gl laissent cristalliser ce corps le premier. L'eutectique se solidifie à 235° .

TABLEAU IV

 $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClAg}$.

Cl^2Gl en molécules o/o	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques en sec. par g.
0	461°	»	»
10	432	218°	3,5
20	380	218	10
30	317	233	15
40	235	235	22
50	293	235	12
60	330	233	8
70	338	227	6
80	361	227	4
90	381	216	1,5
100	404	»	»



Système $\text{Cl}^1\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Ba}$.

L'échantillon de chlorure de baryum ici employé fondait à 940° . Il donnait avec Cl^2Gl des mélanges comparativement

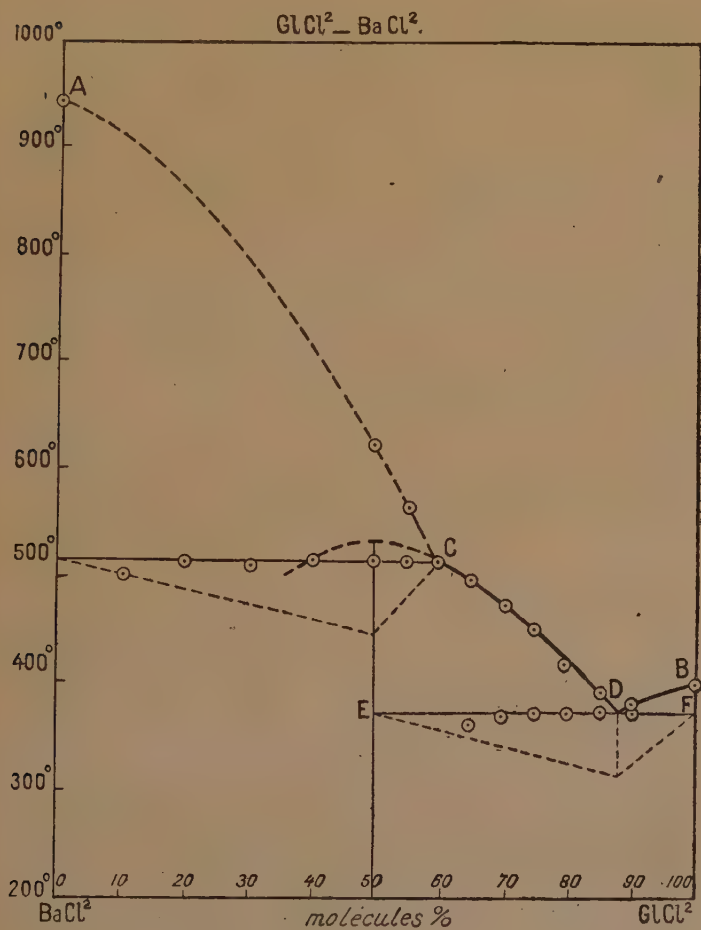


Fig. 7.

faciles à rendre homogènes, se distinguant aussi, à haute température, par une émission de vapeurs de Cl^2Gl relativement faible. Ces observations confirment l'affinité réciproque de ces sels, mise en évidence dans le diagramme de la figure 7 par la branche CD qui, ayant son maximum virtuel au point d'égale concentration des deux chlorures, démontre l'existence de la combinaison GlCl^2Ba .

Celle-ci forme avec Cl^2Gl un eutectique se solidifiant à 372° . Le minimum D du liquidus correspond à une teneur en Cl^2Gl de 87 mol. o/o environ. Le chloroglucinate de baryum se décompose à 515° et, au-dessus de cette température, la phase solide est donc formée de cristaux de Cl^2Ba purs.

Les courbes individuelles de cette série, peu nettes, ne m'ont permis de déterminer avec certitude aucun point de solidification commençante sur la branche AC. C'est pour ce système aussi que j'ai trouvé les paliers eutectiques et de transition les plus indécis.

**Les systèmes $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Ca}$, $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Mg}$
et $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Zn}$.**

Au système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Ca}$, doit correspondre un diagramme analogue à celui de la figure 7; mais les quelques données que j'ai pu tirer d'un assez grand nombre d'expériences sont insuffisantes pour le tracer. Elles démontrent toutefois clairement que le diagramme comporte : 1^o une horizontale correspondant à EF, qui indique l'existence d'un conglomerat eutectique fusible à 355° ; 2^o une branche analogue à BD, qui fixe la composition de cet eutectique à 85 mol. environ de Cl^2Gl pour 15 de Cl^2Ca .

L'inclinaison de la branche correspondant à CD n'a pas pu être déterminée avec certitude, les points de solidification commençante n'apparaissant pas, sur les courbes individuel-

les, avec assez de netteté. J'ignore aussi à quelle hauteur se place, pour ce système l'horizontale des paliers de transition, car je n'ai pu mener à bien aucune mesure sur des mélanges contenant moins de 52 mol. o/o de Cl^2Gl devant l'impossibilité de rendre ces mélanges homogènes.

Pour l'étude du système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Mg}$, j'ai préparé du chlorure de magnésium en chauffant progressivement jusqu'à fusion dans un courant de ClH sec l'hexahydrate pur du commerce. Obtenu ainsi sous forme de beaux feuillets transparents, le sel anhydre fondait à 695° .

Les courbes de refroidissement de ses mélanges avec Cl^2Gl se présentaient, considérées individuellement, avec assez de netteté ; néanmoins même en accumulant en grand nombre les résultats des mesures il m'a été impossible de leur donner une interprétation et de construire un graphique. Les deux chlorures Cl^2Gl et Cl^2Mg semblent former des solutions solides, mais le diagramme paraît se compliquer par l'intervention de phénomènes d'isodimorphisme.

Peut-être aussi la difficulté de l'étude de ce système se trouve-t-elle encore accrue par la susceptibilité du Cl^2Mg à l'influence de l'oxygène et de l'eau à haute température.

Les mélanges $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Zn}$ échappent à l'analyse thermique en raison de leur résistance singulière à la cristallisation.

Leurs courbes de refroidissement et d'échauffement ne présentent absolument aucun accident. Même en ayant soin d'ensemencer les mélanges avec des cristaux de chlorure de zinc, on voit la solidification s'opérer graduellement et les liquides passer par des états de viscosité croissante.

Les mélanges solidifiés ne se sont pas montrés biréfringents sous le microscope polarisant.

Système Cl^2Gl — Cl^2Pb .

J'ai fait usage d'un chlorure de plomb qui fondait à 498° . Le poids de mélange employé était de 8 g. correspondant, en moyenne, à un volume de 2 cm^3 . La préparation de mélanges homogènes pouvait être achevée assez rapidement. Les courbes individuelles étaient passablement nettes.

La solidification des mélanges Cl^2Gl — Cl^2Pb (fig. 8) commence par le dépôt, à l'état pur, d'un des constituants pour finir par une cristallisation eutectique à 292° . Le minimum C du liquidus se trouve à 47 mol. o/o de Cl^2Gl . Les arrêts eutectiques se produisaient avec retard dans les deux parties extrêmes du diagramme. Dans les mélanges riches en Cl^2Gl , le dépôt des cristaux de ce sel était aussi beaucoup retardé ; il était accompagné d'une recalescence qui diminuait progressivement, à mesure que les mélanges devenaient plus riches en Cl^2Pb .

TABLEAU V

 Cl^2Gl — Cl^2Pb .

Cl^2Gl en molécules o/o.	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Durée des paliers eutectiques en sec. par g.
0	498°	»	»
20	448	279°	7,5
30	394	279	10
40	337	292	20
52,3	302	292	19
60	325	299	15
70	352	292	10
77,5	357	276	7,5
85	361	274	4
92,5	380	279	3
100	404	»	»

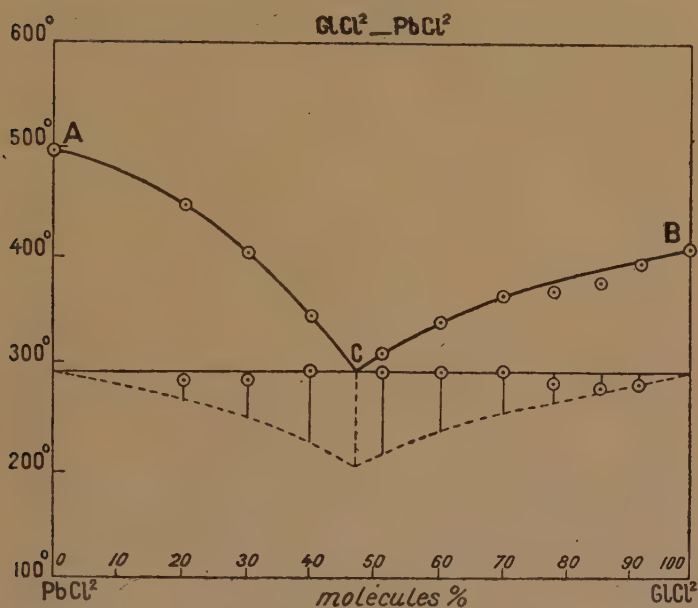


Fig. 8.

Système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{ClTi}$.

J'ai préparé le chlorure de thallium en le précipitant par l'acide chlorhydrique dans la solution nitrique du métal commercial. Le chlorure a été séché à l'étuve à 120° . Son point de fusion se trouvait placé à 432° .

Le diagramme relatif à ce système (fig. 9) se divise en trois parties. Le liquidus présente un point maximum en C correspondant à 33 mol. o/o de Cl^2Gl ; un autre maximum se place au point E d'abscisse 66. Il y aurait donc deux combinaisons, l'une GlCl^4Ti^2 , répondant au type que nous avons rencontré précédemment dans les mélanges avec les chlorures alcalins ou avec le chlorure de baryum, l'autre correspon-

dant à la formule $\text{Gl}^2\text{Cl}^5\text{Tl}$; ce serait un pentachlorodigluconate de thallium comparable aux complexes $\text{Hg}^2\text{Cl}^5\text{Cs}$, obtenu par Wells ⁽¹⁾, $\text{Hg}^2\text{Cl}^5\text{K}$, $2\text{H}_2\text{O}$, décrit par Tourneux ⁽²⁾ et aux pentachlorodimercures d'alcoylammoniums étudiés par Topsøe ⁽³⁾.

Examinons séparément chaque partie du diagramme.

La première, correspondant aux mélanges contenant de

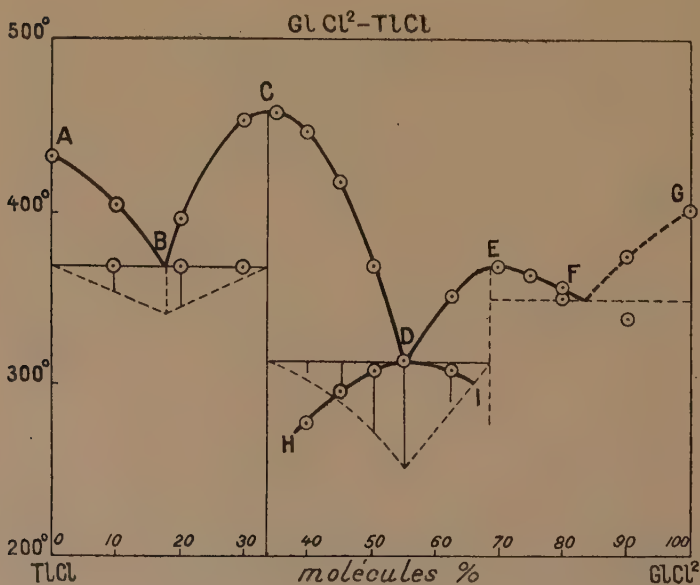


Fig. 9.

0 à 33 mol. o/o de Cl^2Gl , est relative au système $\text{ClTl} - \text{GlCl}^4$, Tl^2 ; la branche AB figure les dépôts de ClTl , la branche BC ceux du composé GlCl^4Tl^2 . Le point B indique la composition de l'eutectique formé par ces deux sels. Cet

⁽¹⁾ WELLS, *Am. Journ. Soc.* 1892, t. XLIV, p. 221.

⁽²⁾ TOURNEUX, *Ann. de chim.*, 1919, t. XI, p. 225.

⁽³⁾ TOPSØE, *Overs. Vidensk. Selsk. Forh. Copenh.*, 1882.

eutectique renferme 18 mol. de Cl^2Gl pour 82 de ClTl ; son point de fusion est à 370° . Le point C représente la température de fusion, 458° , du corps GlCl^4Tl^2 pur; on voit qu'il fond sans se décomposer et à une température qui est supérieure aux points de fusion des chlorures simples par l'union desquels il est formé.

L'apparition d'un maximum en E, correspondant à un composé de formule $\text{Gl}^2\text{Cl}^5\text{Tl}$, était imprévue. Cependant, la courbe DEF est hors de doute, attendu que la répétition des mesures dans cette partie du diagramme n'a fait qu'accumuler les mêmes résultats. Les points de cette courbe s'accusaient d'ailleurs, sur les courbes de refroidissement, avec une netteté remarquable. Ils étaient caractérisés par une recalescence considérable allant jusqu'à 50° .

Le solidus HDI, indiquant la solidification de l'eutectique $\text{GlCl}^4\text{Tl}^2 - \text{Gl}^2\text{Cl}^5\text{Tl}$, présente une ressemblance frappante avec les courbes caractéristiques des transformations s'opérant dans les masses solides. Aussi ai-je été tenté, un moment, de le considérer comme l'indice de la transformation que subit le Cl^2Gl se refroidissant seul, plutôt que de le regarder comme le résultat d'une curieuse coïncidence de phénomènes de retard. Pourtant l'absence d'un troisième accident sur les courbes de refroidissement — accident très marqué, par exemple, dans le cas du chlorure de cadmium —, la rencontre en D de la courbe HI avec le liquidus, la considération, enfin, de la longueur des paliers d'arrêt m'ont semblé rendre cette hypothèse insoutenable.

La courbe DEF est le lieu des points de solidification commençante du complexe $\text{Gl}^2\text{Cl}^5\text{Tl}$; celui-ci formerait avec Cl^2Gl , se déposant le long de GF, un eutectique contenant, comme l'indique le point F, environ 85 mol. de Cl^2Gl pour 15 de ClTl et fondant vers 350° . Il faut toutefois convenir que, sauf deux cas, je n'ai pu trouver plus d'un accident, d'ailleurs extrêmement net, sur les courbes individuelles.

Disons encore que l'affinité unissant Cl^2Gl et ClTl doit

être particulièrement grande, à en juger par la facilité relative avec laquelle ils se dissolvent l'un dans l'autre et par la faible tension de vapeur du Cl^2Gl dans ses mélanges avec ClTi , portés à haute température.

Système $\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Cd}$.

Le point de fusion du deuxième constituant de ces mélanges était situé à 570° . La volatilité du chlorure de cadmium n'a pas introduit de difficultés particulières dans ces mesures. Les résultats de cette série d'expériences sont réunis dans le tableau VI; la figure 10 montre le diagramme d'ensemble. L'eutectique se distingue par sa teneur élevée (85 mol. o/o, point C) en Cl^2Gl ; il fond à 327° . Les paliers eutectiques étaient peu nets et très inclinés.

TABLEAU VI

$\text{Cl}^2\text{Gl} - \text{Cl}^2\text{Cd}$.

GlCl^2 en molécules o/o	Température de solidification commençante	Température de solidification finissante	Température de transformation	Durée des paliers eutectiques en sec. par g.
0	570°	»	»	»
20	549	316°	»	^ 5
30,7	524	322	252°	^ 5
40,0	498	326	273	7
49,5	466	326	286	5
62	426	326	293	8
70	398	326	298	7
80	346	327	300	9
90	355	340	278	9
95	372	318	273	7
100	404	»	300	»

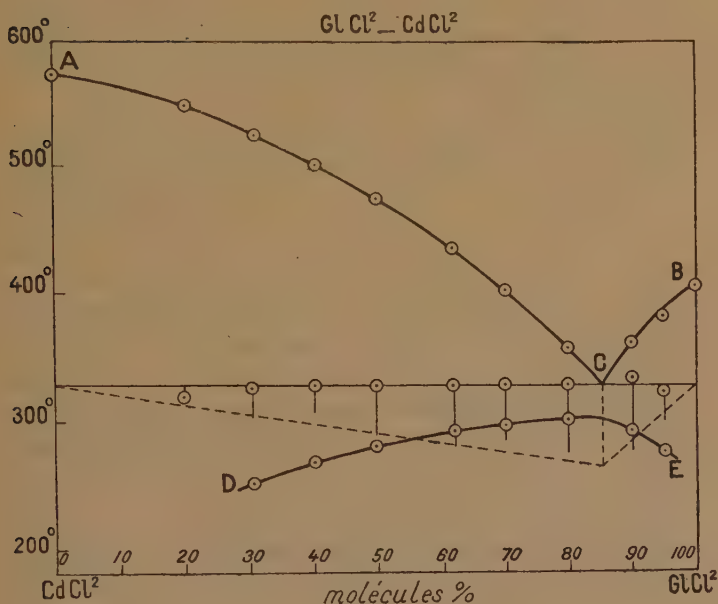


Fig. 10.

J'ai été surpris, connaissant la tendance du chlorure de cadmium à former des chlorures doubles, de me trouver en présence d'un système si simple.

La courbe DE doit être attribuée, sans doute, à la transformation du chlorure de glucinium à l'état solide, indiquée dans la figure 2 ; car la courbe de refroidissement du chlorure de cadmium pur ne montrait pas d'autre accident que le palier de solidification. Au surplus, la courbe DE a son maximum vers 300°, qui est la température de transformation du chlorure de glucinium ; elle paraît l'atteindre pour le mélange ayant la composition eutectique. Les points de transformation correspondaient, néanmoins, à des effets thermiques sensiblement plus faibles que celui observé pour le chlorure de glucinium seul.

En résumé : l'analyse thermique des mélanges de chlorure de glucinium anhydre avec les divers chlorures métalliques qui viennent d'être passés en revue m'a donné les résultats suivants :

1° Le chlorure de glucinium donne avec certains de ces chlorures des mélanges très fusibles. Les plus fusibles de tous sont ceux qu'on obtient avec le chlorure de sodium. Avec 41,3 parties de ClNa et 58,7 parties de Cl^2Gl , on fait un mélange fondant à 215° .

2° Le chlorure de glucinium ne forme des cristaux mixtes avec aucun des chlorures étudiés, sauf peut-être avec le chlorure de magnésium.

3° Il se combine avec les chlorures alcalins, le chlorure de baryum et le chlorure thalleux en donnant des chloroglucimates du type : GlCl^4M^2 . Parmi ces chlorosels, seul celui de thallium est fusible sans décomposition.

4° En outre, dans le cas de ClTl , l'analyse thermique met en évidence un complexe de formule particulière, $\text{Gl}^2\text{Cl}^5\text{Tl}$, fusible aussi sans décomposition et dont le type ne se retrouve dans aucun autre cas.

5° Par contre, on ne voit nulle part apparaître des combinaisons du type GlCl^3M , alors qu'il existe des fluoglucimates, isolables même par voie humide et qui répondent à la formule GlF^3M .

CHAPITRE III

LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DU CHLORURE ET DU BROMURE DE GLUCINIUM DANS QUELQUES SOLVANTS ORGANIQUES ANHYDRES.

Poursuivant l'étude des propriétés du chlorure de glucinium, j'ai entrepris de suivre la variation de sa conductivité électrique au sein de liquides organiques anhydres dans lesquels il est très soluble. Cette étude a été, en même temps, étendue à la solution du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

I. — Mode opératoire et appareils utilisés.

J'ai employé le dispositif de mesure habituel de Kohlrausch.

Les solutions étudiées étant excessivement sensibles à l'humidité, le thermostat employé était un récipient rempli non pas d'eau, mais de pétrole sec. Sa température était maintenue à $25^{\circ} \pm 0,05$.

Le vase de conductivité était hermétiquement clos (fig. 11). Toute addition ou prélèvement de liquide se faisait à l'aide de pipettes par l'orifice rodé A du couvercle qui était lui-même ajusté par un rodage étanche B sur le reste du récipient. Les pipettes étaient munies de tubes à anhydride phosphorique et à chaux sodée. En B le vase n'était ouvert qu'exceptionnellement pour les lavages. Les mélanges de solution et de solvant pur se faisaient commodément, le vase retourné, dans le couvercle hémisphérique.

La distance entre les électrodes était de 1 mm. 5. Après avoir constaté la difficulté de laver parfaitement les électro-

des platinées noires, je me suis servi d'électrodes platinées chauffées dans la flamme jusqu'à ce qu'elles soient devenues grises.

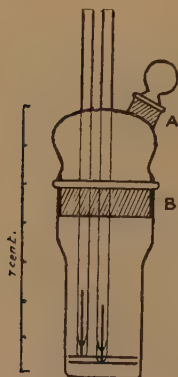


Fig. 11.

La capacité de résistance du vase de conductivité a été déterminée et fréquemment contrôlée avec une solution de $\text{ClK } n/50$ préparée avec de l'eau de conductivité.

Pour éviter une consommation excessive de solvants purs assez coûteux, j'ai été obligé d'aller des solutions concentrées vers les solutions diluées; mais je ne crois pas que cette manière de procéder ait apporté une cause d'erreur, car d'une part, j'ai pu vérifier par de nombreuses mesures la facilité du lavage des électrodes grises, donc leur faible pouvoir adsorbant, d'autre part, la même mesure effectuée deux fois à quelque temps d'intervalle m'a toujours donné des résultats bien concordants.

II. — Préparation du chlorure et du bromure de glucinium.

Le chlorure de glucinium provenait des préparations que j'ai décrites au chapitre premier. Ce chlorure a été sublimé lentement 3 ou 4 fois de suite dans un courant d'hydrogène pur et sec. Il se présentait alors sous la forme de fines aiguilles parfaitement blanches. La conservation de ce corps très hygroscopique dans un état bien défini étant, malgré tous les soins, difficile, je n'en sublimais que peu à la fois.

En ce qui concerne la préparation du bromure de glucinium, je rappelle qu'il a été montré précédemment qu'elle n'est pas avantageusement réalisable par action de BrH sur Cl^2Gl . D'autre part, l'action du brome sur un mélange de glucine et de charbon s'est montrée très lente. Il est préféra-

ble de faire agir la vapeur de brome, entraînée par un courant d'hydrogène, sur le carbure de glucinium, CaI^2 , porté à $1000-1100^\circ$.

Cette préparation elle-même n'est pas sans présenter quelques difficultés, surtout en ce qui concerne l'obtention du carbure de glucinium. Aussi je la décrirai avec quelques détails.

a) *Préparation du carbure* : on mélange 25 parties de glucine provenant du sulfate purifié par cristallisation fractionnée et 18 parties de charbon de sucre. On ajoute un peu de colle de dextrine et on comprime. Les comprimés séchés et durcis par un chauffage jusqu'à 500°

dans une atmosphère réductrice sont broyés en petits grains et ceux-ci introduits peu à peu dans un four à arc (fig. 12) qu'on a chauffé préalablement en y maintenant l'arc pendant une dizaine de minutes. Le creuset de charbon qui reçoit la charge est posé sur un autre moins profond, fixé sur l'électrode inférieure, disposition qui facilite le démontage et le nettoyage de l'appareil.

J'ai constaté qu'il était nécessaire d'atteindre une énergie d'au moins 8 kilowatts (200 amp. sous 40 volts) pour obtenir une quantité appréciable de carbure.

Partant de 50 g. du mélange $\text{GlO} + \text{C}$ on obtient en 5 à 10 minutes 9 g. environ de carbure fondu, toujours mêlé d'azoture.

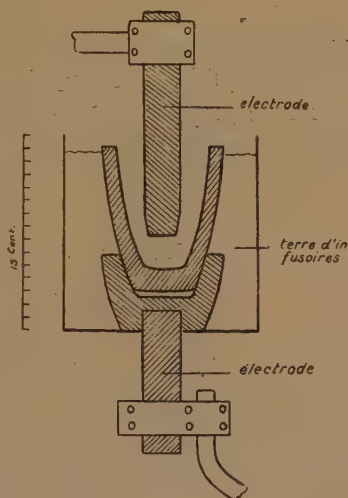


Fig. 12.

L'excédent non fondu est recueilli pour servir à la préparation suivante. Si l'on prolonge au delà de 5 à 10 minutes l'action de l'arc, la perte de Cgl^2 par volatilisation devient importante.

Le carbure se présente sous forme de sphérules ayant un diamètre de 1 à 5 mm. ou de plaques ayant jusqu'à 2 ou 3 cm. de diamètre et plusieurs millimètres d'épaisseur. L'excès de carbone qu'il contient lui donne un aspect gris-noir bien qu'au microscope il se montre formé essentiellement de beaux cristaux jaune ambré. Voici la composition de ce carbure :

Cgl^2	86,50
N^2gl^3	4,23
Graphite	9,17
Total.	99,90

b) *L'action du brome sur le carbure de glucinium* même à 1000-1100° est assez lente; en 4 heures 5 g. de carbure ont donné un peu plus de 3 g. de bromure.

Le bromure de glucinium a été purifié comme le chlorure par des sublimations répétées. Il se présente alors sous forme de belles aiguilles blanches, semblables à celles du chlorure.

III. — Préparation des solvants purs et des solutions.

L'échantillon d'*alcool méthylique* commercial, pur et exempt d'acétone, d'où je suis parti, avait pour conductivité spécifique : $2,015 \times 10^{-5}$. Il a suffi de le chauffer à reflux sur de la baryte caustique pendant quelques heures et de le distiller ensuite pour abaisser cette conductivité à $1,614 \times 10^{-6}$.

J'ai préparé de l'*alcool éthylique* de conductivité en laissant de l'alcool « absolu » commercial en contact avec de la baryte caustique pendant quelques jours jusqu'à ce que le liquide eût pris la couleur jaune-brun de l'alcoolate de

baryum. Après distillation la conductivité spécifique de cet alcool était : $\kappa_{25} = 0,787 \times 10^{-6}$.

L'alcool amylique utilisé provenait d'un fractionnement pendant lequel j'ai recueilli seulement la portion passant entre 129^0 et 131^0 , la conductivité spécifique κ_{25} de cette fraction était de $1,818 \times 10^{-7}$.

J'ai préparé de la *pyridine* de conductivité en la déshydratant par un séjour prolongé sur de la baryte caustique et en la soumettant ensuite à trois ou quatre distillations fractionnées ; $\kappa_{25} = 0,72 \times 10^{-6}$.

Du *bromure d'éthyle* médicinal a été déshydraté par un contact de 24 heures avec du chlorure de calcium fondu et ensuite rectifié par distillation fractionnée. La conductivité spécifique de l'échantillon résultant était si faible qu'elle n'était pas mesurable avec mon dispositif conductimétrique ; κ_{20} était certainement inférieur à 1×10^{-8} .

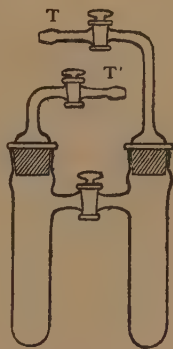


Fig. 13.

La mise en solution du chlorure et du bromure de glucinium doit être faite avec beaucoup de précaution, d'une part parce que ces corps sont très sensibles aux moindres traces d'humidité atmosphérique, d'autre part parce qu'ils réagissent parfois assez violemment au contact des liquides organiques. Ces dissolutions s'effectuent très commodément dans l'appareil que montre la figure 13. Les extrémités des deux tubes T et T' sont reliées par des caoutchoucs souples à une série de tubes contenant de l'anhydride phosphorique et de la chaux sodée. Dans l'un des gros tubes verticaux on met le solvant, dans l'autre la substance hygroscopique à dissoudre ; en inclinant le tout convenablement on fait couler le solvant par petites portions sur le solide qu'on refroidit s'il en est

besoin. On réalise une agitation commode sans ouvrir l'appareil en l'attachant à un disque entraîné par un moteur. Finalement on laisse déposer l'excès de solide et on décante la solution claire dans le tube ayant primitivement contenu le solvant pur.

Remarques générales sur les solutions.

Les solutions préparées par le procédé qui vient d'être décrit étaient évidemment saturées. Elles étaient limpides et généralement incolores, assez mobiles, sauf la solution éthylique et, surtout, la solution amylique; la viscosité de celles-ci diminuait cependant beaucoup dès la première dilution. La solution dans l'alcool amylique était légèrement colorée en jaune, la solution pyridique était teintée de la même nuance, mais avec une intensité beaucoup moindre.

Les solutions étant plus ou moins sensibles à l'action de la lumière, elles ont été conservées dans l'obscurité et les mesures ont été faites à la lumière diffuse.

Voici d'après mes mesures de solubilité les poids de chlorure de glucinium dissous par 1000 cm³ des différents solvants à la température du laboratoire (20° environ);

TABLEAU VII. — *Solubilité du chlorure de glucinium dans quelques solvants organiques anhydres.*

Solvant	Constante diélectrique du solvant ⁽¹⁾	Poids (en g.) de Cl ² Gl dissous par litre
Alcool méthylique. . . .	35,4	256,7
— éthylique	25,4	151,1
— amylique	5,4	153,6
Pyridine	12,4	133,3

(¹) D'après WALDEN, *Das Leitvermögen der Lösungen*, Leipzig, 1924.

On voit que le chlorure de glucinium est abondamment soluble dans ces divers liquides. Walden⁽¹⁾ a constaté l'existence d'une relation entre la solubilité d'un « électrolyte normal » dans divers solvants organiques et la constante diélectrique de ces solvants. Sauf pour l'alcool amylique cette règle paraît vérifiée aussi pour le chlorure de glucinium.

Je mentionnerai en passant que j'avais voulu comprendre l'alcool allylique dans le nombre des solvants à étudier. Dans ce but, j'avais préparé de l'alcool allylique très pur dont la conductivité spécifique était de $1,4 \times 10^{-6}$; mais j'ai constaté qu'au contact du chlorure de glucinium cet alcool se transformait instantanément en un goudron noir et visqueux. Le chlorure d'aluminium produit un effet analogue au contact de l'alcool allylique, mais avec une lenteur incomparablement plus grande.

IV. — Résultats des mesures et discussion.

Les tableaux VIII, IX, X et XI résument les résultats des mesures de la conductivité des solutions du chlorure de glucinium dans les alcools méthylique, éthylique, amylique et dans la pyridine. Dans ces tableaux α désigne la partie de la règle qui, dans le pont de Kohlrausch, est opposée à la cellule, R est la résistance de comparaison, κ la conductivité spécifique, V le volume moléculaire en litres, C est l'inverse de V et sous μ sont indiquées les conductivités moléculaires. Dans le calcul de κ et, par conséquent, de μ j'ai tenu compte, en la défalquant, de la conductivité spécifique propre des solvants.

Le trait de séparation dans le tableau VIII, se rapporte aux deux appareils employés, différents par l'éloignement des électrodes.

(¹) T. III, p. 83.

TABLEAU VIII
Chlorure de glucinium dans l'alcool méthylique.

<i>a</i> mm.	R ⁰	$\alpha_D^{20} \times 10^6$	V	μ	$C \times 10^3$	$\sqrt{C} \times 10^3$
512	4.000	9.649,2	0,312	3,010	3,208,0	179,1
519	2.000	19 852,0	0,624	12,388	1.604,0	126,7
450	1.500	20.071,5	1,248	25,047	802,0	89,55
540	3.000	14.377,2	2,496	35,910	401,0	63,32
560	20	3 825,1	17,422	66,638	57,4	23,958
547	30	2.343,0	34,843	81,638	28,7	16,941
470	40	1.337,4	69,686	93,198	14,35	11,979
470	70	760,0	139,373	106,919	7,175	8,4706
514	150	421,4	278,746	117,459	3,587	5,9896
526	300	220,4	567,491	122,869	1,794	4,2354
498	500	117,43	1.114,982	130,933	0,8969	2,9948
525	1.000	64,69	2.229,965	144,273	0,4484	2,1177
512	1.500	40,344	4.459,930	179,913	0,2242	1,4975
533	2.500	25,770	8.919,859	229,853	0,1121	1,0589
489,5	3.000	17,563	17 839,718	313,307	0,05665	0,74875
568	5.000	14,166	35.679,437	505,400	0,02803	0,52946
562	5.000	13,761	71.358,874	981,860	0,01401	0,37438
560	5.000	13,674	142.717,742	1.950,000	0,007007	0,26474

TABLEAU IX

Chlorure de glucinium dans l'alcool éthylique.

a mm.	R^D	$\alpha_D^{20} \times 10^6$	V	μ	$C \times 10^3$	$\sqrt{C}$
455	40	2,410	0,532	1,282	1,880	1,3710
520	40	3,057	1,064	3,252	940	0,9695
512	50	2,364	2,128	5,030	470	0,6855
493	70	1,566	4,256	6,667	235	0,474
460	100	961,7	8,512	8,186	117,5	0,342
497	200	557,3	17,024	9,487	58,75	0,242
533,5	400	312,1	34,048	10,326	29,38	0,171
506	700	164,4	68,096	11,195	14,69	0,121
533	1.500	85,00	136,192	11,576	7,344	0,0856
538	3.000	41,25	272,384	11,236	3,672	0,0607
462	5.000	18,51	544,768	10,078	1,836	0,0428
471	11.000	8,258	1.089,536	8,997	0,9180	0,0302
495	20.000	4,650	2.179,072	10,133	0,4590	0,0214
506	30.000	2,988	4.358,144	12,925	0,2295	0,0151
522	50.000	1,580	8.716,288	13,772	0,1147	0,0107
540	70.000	1,072	17.432,576	18,688	0,05737	0,0075

TABLEAU X

Chlorure de glucinium dans l'alcool amylique.

<i>a</i> mm.	R ^w	$\alpha_D^{20} \times 10^7$	V	$\mu \times 10^2$	$C \times 10^3$	$\sqrt{C}$
473	3.000	337,14	0,520	1,726	1.920,0	1,3856
467	1.000	990,92	1,078	10,682	926,9	0,9627
522	2.000	616,80	2,238	13,789	447,4	0,6689
492	3.000	363,96	4,622	16,822	216,0	0,4647
497	5.000	237,22	9,572	22,599	104,24	0,3229
498	8.000	138,68	19,823	27,490	50,32	0,2243
465	11.000	91,239	41,053	37,456	24,29	0,1559
512	20.000	57,607	85,010	48,971	11,72	0,10827
515	30.000	58,290	176,055	67,412	5,659	0,07523
508	40.000	27,441	364,609	100,053	2,732	0,05227
490	50.000	19,953	741,105	147,876	1,319	0,03631
505	60.000	17,443	1.534,828	267,725	0,6365	0,02523
460	70.000	11,970	3.178,628	380,482	0,3073	0,01753
465	100.000	8,0300	6.582,938	528,612	0,1483	0,01218
575	200.000	6,3860	13.633,264	870,624	0,07159	0,008461
490	200.000	3,6249	28.234,489	1.023,214	0,03456	0,005879
450	200.000	2,8171	58.473,626	1.646,233	0,01668	0,004084

TABLEAU XI

Chlorure de glucinium dans la pyridine.

α mm.	R ⁶³	$\chi_{25}^0 \times 10^6$	V	η	$C \times 10^3$	$\sqrt{C}$
466	50	1.038,5	0,6	0,6223	1.667,0	1,2911
513	50	1.254,3	1,2	1,5043	833,3	0,0128
513	70	895,9	2,4	2,0485	416,6	0,6454
486	90	624,9	4,8	3,999	208,3	0,4364
404	100	403,0	9,6	3,868	104,15	0,3227
459,5	200	252,4	19,2	4,846	52,08	0,2282
518,5	400	159,6	38,4	6,130	26,04	0,16137
465	500	102,81	76,8	7,896	13,02	0,11410
445	700	67,502	153,6	10,367	6,51	0,08068
535,5	1.500	45,061	307,2	13,840	3,255	0,05705
511	2.000	30,400	614,4	18,672	1,627	0,04034
517	3.000	20,523	1.228,8	25,207	0,8138	0,02852
426	3.000	14,015	2.457,6	34,422	0,4068	0,02017
468	5.000	9,739	4.915,2	47,922	0,2034	0,01426
556	10.000	6,7368	9.836,4	66,127	0,1017	0,010686

Avec ces données on construit les graphiques des figures 14, 15 et 16 où sont portées en ordonnées les conductivités moléculaires et en abscisses les racines carrées des concentrations (fig. 14 et 15) ou les logarithmes des dilutions (fig. 16).

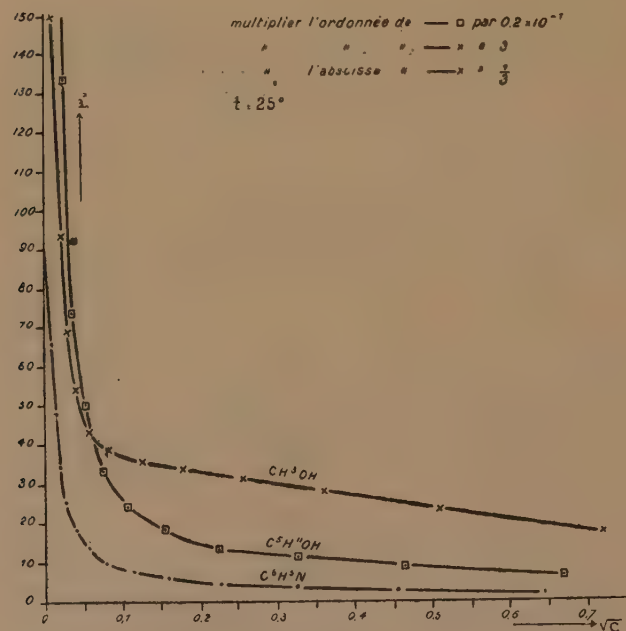


Fig. 14.

Considérons d'abord les courbes des figures 14 et 15. Au lieu de se terminer, comme d'ordinaire, par une droite coupant plus ou moins perpendiculairement l'axe des ordonnées et définissant par son point d'intersection la valeur limite de la conductivité moléculaire, elles s'infléchissent brusquement peu avant d'atteindre ce point. Cette courbure anormale est, dans les quatre cas, précédée et suivie d'une partie rectiligne.

Il est possible que ces parties rectilignes correspondent à deux électrolytes différents et le coude intermédiaire à la transformation progressive de l'un, présent seulement dans les solutions concentrées, en l'autre, stable dans les solutions diluées.

Dans cette hypothèse, les concentrations moléculaires que j'ai attribuées à l'électrolyte ne correspondent pas, pour une de ces formes au moins, au nombre de molécules réelle-

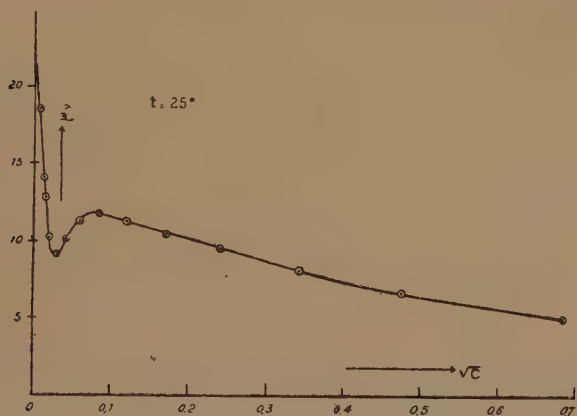


Fig. 15.

ment contenu dans l'unité de volume; mais la concentration moléculaire de l'une des formes serait alors un multiple constant de celle de l'autre. C'est dans la région de raccordement (fig. 14) que le rapport des deux concentrations changerait progressivement.

Je rappelle à ce sujet que Fricke ⁽¹⁾ et ses collaborateurs ont réussi récemment à isoler des combinaisons du chlorure de glucinium avec une série importante de solvants organiques. Ainsi ils ont obtenu des cristaux de la formule brute : $\text{Cl}^2\text{Gl} \cdot 2\text{C}^3\text{H}^5\text{N}$ (pyridine); mais ils ont essayé sans succès de

⁽¹⁾ *Zeit. anorg. Ch.*, t. CXLVI, p. 103 et 121; *ib.*, t. CLII, p. 347 et 357.

faire cristalliser une combinaison présumée avec l'alcool éthylique. L'existence d'une telle combinaison a cependant été signalée par Lebeau ⁽¹⁾.

D'après Fricke ces complexes, considérés au point de vue de la théorie de Werner, assigneraient au glucinium les indices de coordination 4, 6 et même 8.

Bien qu'on puisse ainsi concevoir une grande variété de complexes et la possibilité de nombreuses transpositions intra-moléculaires, je ne crois pas utile d'invoquer des transformations de ce genre pour rendre compte de l'allure anormale de mes courbes et je suis porté à croire simplement que dans les solutions concentrées le chlorure de glucinium existe sous une forme polymère et que c'est la molécule condensée qui est combinée avec le solvant. A partir d'un certain degré de dilution elle se dépolymérise de sorte que la variation réelle de la concentration moléculaire peut devenir très différente de celle que nous calculons en admettant l'état monomère de la molécule à tous les degrés de la dilution.

Que le degré de condensation de la molécule du corps dissous puisse effectivement varier dans de tels cas, cela a été démontré par Walden ⁽²⁾ à l'aide de mesures de cryo- et d'ébullioscopie sur des sels dissous dans des liquides anhydres, organiques et inorganiques : le poids moléculaire des corps dissous variait par dilution parallèlement à la conductivité moléculaire des solutions.

En plus de l'anomalie dont il vient d'être question, il apparaît dans le cas de l'alcool éthylique (fig. 15) un minimum qui constitue une singularité secondaire, déjà connue dans d'autres cas, tels que ceux des solutions de sels dans l'aniline, le chlorure d'éthylène, la pyridine, l'ammoniac et l'acide sulfureux ⁽²⁾.

On notera que sur la courbe de la figure 14 relative à l'alcool méthylique, cette singularité n'apparaît pas ; mais on

⁽¹⁾ *Ann. chim. phys.*, 1899 (VII), t. XVI, p. 460.

⁽²⁾ *Ouvr. cit.*, t. III, p. 131.

la retrouve légèrement marquée sur la figure 16, qui ne diffère des figures 14 et 15 que par la substitution à $\sqrt{C}$ du loga-

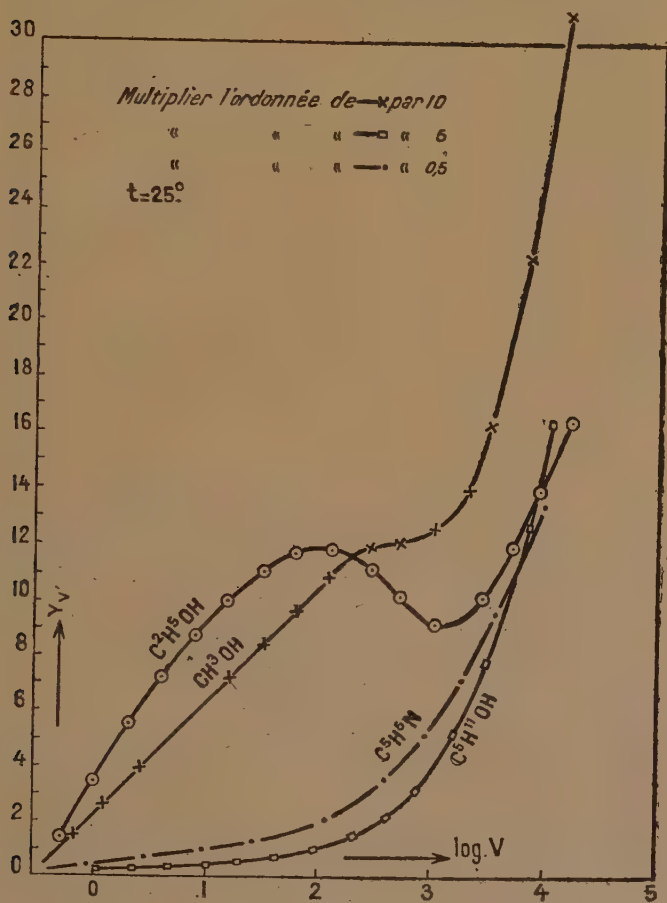


Fig. 16.

ritme de son inverse V. La courbe de l'alcool méthylique serait intermédiaire entre les courbes à minimum net et les courbes à minimum masqué dont parle Walden ⁽¹⁾.

(1) Ouvr. cit., t. II, p. 275.

La courbe du chlorure de glucinium dans l'alcool éthylique (fig. 16) est exactement de même forme que celles de certains électrolytes forts en milieu organique, par exemple celle du nitrate d'argent dans la méthylamine (1). A un point de vue pourtant il y a une différence : pour ces électrolytes types le maximum correspond, d'après Walden, presque toujours à $V = 1$ ou 2 , tandis que dans le cas du chlorure de glucinium il se produit pour $V \neq 100$ (en solution éthylique) ou même pour $V \neq 275$ (en solution méthylrique).

Remarquons encore que parmi les solvants étudiés ce ne sont pas ceux à constante diélectrique la plus basse, c'est-à-dire la pyridine et l'alcool amylique, qui font apparaître un maximum et un minimum, ce qui semble être une exception à la règle empirique généralement admise.

Enfin, Walden admet, toujours pour des électrolytes forts, la relation suivante :

$$\varepsilon_1 \sqrt[3]{V_{1 \text{ min.}}} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{V_{2 \text{ min.}}} = \text{Constante},$$

où ε_1 et ε_2 sont les constantes diélectriques de deux solvants dans lesquels un même sel donne des minima pour les dilutions $V_{1 \text{ min.}}$ et $V_{2 \text{ min.}}$.

Appliquons cette règle au cas du chlorure de glucinium dissous dans l'alcool éthylique ; nous trouvons :

$$25,4 \sqrt[3]{1122} = 264,$$

nous devrions avoir alors pour la solution méthylrique :

$$35,4 \sqrt[3]{V_{\text{min.}}} = 264 \text{ ou : } V_{\text{min.}} = 422,$$

or, pour $V = 275$, la courbe (fig. 16) de la solution méthylrique ébauche son maximum en prenant soudain une direction sensiblement horizontale. La nouvelle ascension ne commence nettement que pour $V = 575$: la moyenne entre ces deux changements de direction est 425, d'accord avec le nombre calculé par la formule précédente de Walden.

(1) WALDEN, *loc. cit.*

**La solution de bromure de glucinium
dans le bromure d'éthyle.**

Les résultats des mesures de la conductivité de cette solution sont portés dans le tableau XII qui est incomplet parce que, en raison de la faible solubilité du bromure dans ce liquide, je n'ai pas pu déterminer avec une exactitude satisfaisante la concentration de la solution saturée. Le poids de Br^2Gl dissous par litre était de l'ordre de 1 g.

TABLEAU XII

Bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

a mm.	R^0	$\kappa_{20}^0 \times 10^7$
496	200.000	2,706
547	200.000	3,319
535	200.000	3,165
492	200.000	2,663
498	250.000	2,182
458	250.000	1,859
470	300.000	1,625
430	300.000	1,383
440	400.000	1,0792
430	500.000	0,8298
406	600.000	0,6265

Je ne m'attendais guère à cette faible solubilité puisque, d'une part le bromure d'aluminium, composé comparable au bromure de glucinium, se dissout dans le bromure d'éthyle à raison de 300 g. par litre ⁽¹⁾ et que, d'autre part, la constante diélectrique assez élevée (9,4) de ce liquide, d'après la règle de Walden rappelée plus haut, semblait promettre un bon solvant.

⁽¹⁾ PLOTNIKOW, *Journ. Soc. chim. phys.*, russe, 1902, t. XXXIV, p. 466

Mais la règle de Walden tient compte aussi de la tendance du solvant à la formation de molécules associées ou de combinaisons moléculaires avec le corps dissous et lui attribue même une influence prédominante sur la solubilité; or, parmi tous les solvants essayés, le bromure d'éthyle est le seul qui n'ait pas provoqué un dégagement de chaleur par son contact avec l'halogénure de glucinium. La très faible solubilité du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle s'expliquerait ainsi par l'absence d'une combinaison ou d'une polymérisation.

Par analogie avec le chlorure de glucinium, le bromure Br^2Gl est presque certainement capable de former des combinaisons du type GlBr^4Na^2 ; j'ai donc essayé d'accroître la solubilité du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle en saturant ce liquide avec un mélange de bromure de glucinium et de sodium. J'ai déterminé la conductivité spécifique de cette solution ainsi que celle d'une solution saturée de bromure de sodium dans le bromure d'éthyle et trouvé :

κ_{20} du bromure d'éthyle saturé de BrNa seul. . .	$0,197 \times 10^{-7}$
» — — — — — Br^2Gl — . .	$2,706 \times 10^{-7}$
» — — — — — Br^2Gl et de BrNa . .	$5,284 \times 10^{-7}$

L'analyse a montré que le poids de bromure de glucinium que dissout le bromure d'éthyle est sensiblement le même en présence qu'en l'absence de bromure de sodium. Comme malgré cela la conductivité spécifique de la solution saturée du mélange est notablement supérieure à la somme des conductivités des solutions saturées d'un des bromures seulement, il est probable que les deux bromures forment un complexe et que celui-ci est plus ionisé que le bromure de glucinium.

En somme, le bromure de glucinium est très peu soluble dans le bromure d'éthyle et probablement aussi peu ionisé dans ce milieu.

D'autre part, le chlorure de glucinium se comporte comme un électrolyte « anormal » ainsi qu'on pouvait le prévoir puisque le glucinium possède des propriétés qui le rapprochent des métalloïdes. La courbe de conductivité moléculaire présente dans certains milieux un maximum et un minimum et, dans aucun cas, la loi de Kohlrausch :

$$\mu_{\infty} - \mu_v = K\sqrt{\bar{C}}$$

ne peut être directement appliquée pour calculer μ_{∞} .

Il me paraît probable que le chlorure de glucinium est susceptible de se polymériser et que ses dissolutions, où il est combiné avec le solvant, le contiennent sous deux formes de grandeurs moléculaires inégales.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE PRÉPARATION DU GLUCINIUM A PARTIR DE SON CHLORURE.

Partant du chlorure de glucinium, on peut se proposer d'en retirer le métal, soit par déplacement avec un autre métal, soit par électrolyse ignée.

A. — Réduction du chlorure de glucinium par les métaux.

1^o *Par le sodium.*— Il convient de rappeler que Debray (¹) déjà a préparé du « glucium » (= glucinium) en faisant passer des vapeurs de chlorure de glucinium sur du sodium fondu et contenu dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène. Mais d'après la description qu'il donne des propriétés de son métal, il faut croire qu'il était très impur.

Mes tentatives ont été faites de la manière suivante :

a) Pour avoir une réaction rapide, on chauffait au préalable un four électrique vertical à 800° ; on y introduisait un creuset de cuivre couvert contenant une trentaine de grammes d'un mélange de chlorure de glucinium et de sodium métallique en morceaux (2 atomes de Na pour 1 de Gl). Après quelque sinstants une réaction vive se déclarait ; le creuset était aussitôt sorti du four et placé dans une boîte métallique close. Revenu à la température du laboratoire, le

(¹) *Thèse*, 1855.

creuset et son contenu étaient immergés dans de l'alcool à 95°, afin que le sodium n'ayant pas agi soit détruit sans violence. Le dégagement d'hydrogène étant terminé, la poudre noire obtenue était lévignée dans une quantité abondante d'eau, lavée à l'alcool, à l'éther et séchée dans le vide sulfurique.

J'ai déterminé la richesse en glucinium métallique de cette poudre en l'attaquant à froid par l'acide chlorhydrique étendu de deux volumes d'eau et mesurant le volume d'hydrogène dégagé. Il correspondait à 81 o/o de Gl, mais la poudre contenait d'après l'analyse pondérale 10 o/o de cuivre.

Pour l'enrichir en Gl nous avons essayé de faire une séparation par densité dans un mélange de tétrabromure d'acétylène et de benzène, mais sans succès, malgré des tentatives répétées.

b) En employant au lieu d'un creuset de cuivre, un creuset de nickel dont le fond était couvert d'une couche de glucine, la même méthode de réduction par Na a donné une poudre lévignée exempte de nickel, mais ne contenant que 76 o/o de glucinium, le reste étant constitué par de l'oxyde.

c) L'action du sodium dans les expériences précédentes était violente, accompagnée parfois d'une détonation et d'une distillation notable de chlorure, d'où résultait une diminution du rendement. Pour ces raisons nous avons ajouté au chlorure de glucinium, dans un nouvel essai, un nombre égal de molécules de chlorure de sodium. La réaction était ainsi beaucoup moins vive, toutefois la poudre finalement obtenue ne titrait que 71 o/o de Gl.

d) Un essai en vase clos a donné un résultat beaucoup moins intéressant que celui auquel on pourrait s'attendre, d'après les exemples de réduction par les métaux alcalins en vase clos qui ont été publiés en ces dernières années.

Le mélange à molécules égales de Cl^2Gl et de ClNa était introduit dans un cylindre de fonte. Une rondelle de cuivre

était posée sur le bord du cylindre et le couvercle de celui-ci vissé à bloc. On chauffait un creuset de terre vers 900° – $1\,000^{\circ}$ dans un four Perrot ; on y introduisait alors le cylindre et au bout de quelques minutes, on le retirait.

La poudre lévignée après refroidissement ne contenait que 38 o/o de glucinium.

2° *Par le lithium.* — Le lithium requis par les essais suivants a été préparé par la méthode de Guntz ⁽¹⁾ qui consiste à électrolyser vers 450° un mélange à parties égales de chlorure de lithium et de chlorure de potassium. Cette préparation est remarquablement facile.

a) J'ai constaté que le lithium agit avec une grande violence sur un mélange équimoléculaire de Cl^2Gl et ClLi , et c'est pourquoi dans les essais suivants je l'ai dilué par un poids égal de chlorure de potassium.

b) La réduction par le lithium se produit à une température plus basse qu'avec le sodium. Elle survient dès 250° quand on chauffe progressivement par exemple 20 g. du mélange ci-dessus avec la quantité théorique de Li. La réaction est dans ces conditions très calme, accusée uniquement par un léger rougissement local du creuset de nickel. Mais la poudre métallique lévignée ne contenait que 40 o/o de Gl.

c) Dans une autre expérience on n'a mis en œuvre que la moitié de la quantité de lithium nécessaire pour réduire tout le chlorure de glucinium et l'on chauffait à plus haute température dans un four électrique à résistance.

La réaction se produisait avec violence. La masse fondue était coulée dans une lingottière, puis, après refroidissement, désagrégée par immersion dans l'alcool qui dissout l'excès de lithium. Après quelques heures la poudre est lévignée et l'on recueille finalement de très belles pellicules

(1) *C. R.*, t. CXVII, 1893, p. 732.

brillantes montrant au microscope une structure en feuilles de fougère.

Cependant d'après l'analyse gazométrique cette poudre métallique ne contient que 71 o/o de glucinium.

L'analyse pondérale n'y a pas décelé autre chose que des traces infimes de silicium ; par analyse spectrale j'ai reconnu quelques raies du nickel, de l'aluminium et du fer. Il semble extrêmement probable que la partie non métallique est constituée par l'oxyde, et peut-être par un sous-oxyde, de glucinium.

d) L'emploi d'un excès de lithium étant susceptible de favoriser, par dissolution temporaire du glucinium, la formation de cristaux plus développés et plus facilement séparables, j'ai fait une autre opération avec 5 g. 6 de lithium et 50 g. du mélange des trois chlorures, ce qui correspondait à 4 atomes de lithium pour 1 atome de glucinium.

Les cristaux isolés après lixiviation comme d'habitude, étaient, en effet, beaucoup plus beaux, plus abondants aussi que ceux obtenus dans toutes les opérations antérieures. L'analyse gazométrique indiquait une teneur de 68 o/o de glucinium.

Pour essayer d'enrichir la poudre, nous l'avons fait digérer dans une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque qui dissout la glucine précipitée ; mais cette purification, quoique sans grand danger pour le glucinium, s'est montrée peu efficace. Il en a été de même pour des essais d'enrichissement qui consistaient à traiter la poudre par des mélanges fondus de chlorure de lithium et de potassium ou des mélanges de borates de ces métaux.

Il paraît donc difficile d'arriver au métal pur par aucun de ces procédés de réduction à l'aide d'un métal alcalin. Nous pouvons affirmer seulement que le lithium est à préférer au sodium comme agent de réduction, parce qu'il donne une réaction plus facile à amorcer, plus calme et un produit qui, sans être plus riche en métal, est plus facile à recueillir.

Etant donné la difficulté d'obtenir du glucinium pur par les procédés précédents, j'ai tenté de le préparer au moins à l'état d'alliage, en prenant les alliages de lithium et de zinc ou de cadmium comme agents de réduction.

Le lithium forme avec ces métaux des alliages très fusibles. Quand on projette du lithium (1 atome) sur un mélange fondu de ClLi et de ClK recouvrant du zinc (1 atome), et qu'on agite avec une baguette de silice par exemple, on constate que le lithium disparaît rapidement de la surface. Il est absorbé par le zinc. La préparation de l'alliage avec le cadmium est tout aussi facile. Les deux alliages présentent une cassure à gros grains, très brillante d'abord, devenant terne à l'air en 24 heures. Ils n'attaquent pas l'eau.

J'ai fait agir chacun de ces alliages sur un mélange à molécules égales de chlorure de glucinium et de chlorure de lithium chauffé vers 400° . La réaction était vive. Après refroidissement, j'ai constaté que tout le lithium avait quitté le métal auquel il était allié. Le zinc paraît avoir retenu une trace du glucinium formé, mais le cadmium en est resté exempt. Le glucinium se présentait sous le même aspect que lorsque le lithium était employé seul. Le produit recueilli était en tous points semblable : le glucinium n'était pas entré en alliage.

3° *Par d'autres métaux.* — En opérant comme pour le sodium et le lithium, j'ai essayé de réduire le chlorure de glucinium par le calcium, le magnésium et le cérium, sans réussir à provoquer une réaction.

Enfin j'ai fait passer des vapeurs de Cl^2Gl , entraînées par un courant d'hydrogène, sur de l'aluminium placé dans une nacelle de silice et chauffé dans un cas à 1000° , dans un autre à 1300° . L'analyse gazométrique du lingot refroidi ne permettait pas de conclure avec certitude à la présence de glucinium.

B. — Essais d'électrolyse ignée du chlorure de glucinium.

Pour augmenter la conductibilité électrique du chlorure de glucinium, il faut lui associer un chlorure étranger. Cette addition est non moins indispensable pour faciliter sa fusion et diminuer sa tension de vapeur.

Soit, par exemple, les mélanges de chlorure de glucinium et de lithium, qui d'après l'analyse thermique mentionnée précédemment, comptent parmi les plus fusibles.

Comment varie leur conductibilité en fonction de leur composition et de la température ? C'était une question intéressante à résoudre avant de procéder aux essais d'électrolyse proprement dits.

A cet effet, nous avons fait construire une cellule en silice en forme d'U (fig. 17). Les orifices étaient fermés par deux capuchons de verre à rodage portant chacun une tige de platine avec, au bout, un disque de platine platiné. Les électrodes étaient distantes de 80 mm. La partie rétrécie du tube avait 6 mm. de diamètre.



Fig. 17.

Les mélanges étaient préalablement fondus dans un creuset de platine, remués jusqu'à l'homogénéité complète, puis solidifiés et concassés. On les introduisait dans la cellule, elle-même plongée dans de la limaille de fer que chauffait un enroulement de nichrome. La température était indiquée par un couple placé dans la limaille entre les deux branches de la cellule.

L'expérience a montré qu'on ne peut obtenir qu'une mesure approximative, au moins pour les mélanges riches

en Cl^2Gl , parce que la masse bouillonne après fusion et souvent reste spongieuse, même lorsqu'on prend soin de chauffer progressivement et lentement. Aussi ai-je dû me borner à l'étude des mélanges ne contenant pas plus de 80 o/o de Cl^2Gl , soit 40, 50, 70 et 80 mol. o/o de ce chlorure.

Entre le point de fusion et la température la plus haute que permette la volatilité des mélanges (c'est-à-dire entre 350° et 450°) la conductivité spécifique variait suivant une droite ascendante de même inclinaison dans les quatre cas.

Si t et t' désignent deux températures données auxquelles correspondent les conductivités x_t et $x_{t'}$, on a la relation :

$$x_{t'} = x_t + 0,004 (t' - t).$$

Les nombres suivants, indiquant la résistance à 400° de la colonne liquide fondue, donneront une idée de la variation de la conductivité des mélanges en fonction de leur composition :

Composition des mélanges mol. o/o de Cl^2Gl	Résistance en ohms à 400°
40	45
50	85
70	200
80	335

La résistance est faible pour les mélanges riches en ClLi ; elle augmente rapidement avec la proportion de Cl^2Gl , sans marquer aucune discontinuité.

L'analyse thermique du système $\text{Cl}^2\text{Gl}-\text{ClLi}$ nous avait montré l'existence d'une combinaison de formule GlCl^4Li^2 formant avec le chlorure de glucinium un eutectique fusible vers 300° . La composition eutectique correspond au mélange de 56 molécules de Cl^2Gl avec 44 de ClLi . D'après les nombres cités plus haut, ce mélange conduit le courant assez

bien. J'ai donc tenté sur ce mélange bon conducteur et facilement fusible un essai d'électrolyse.

On a mis 100 g. environ de matière dans un creuset de porcelaine de 125 cm³ de capacité. L'anode était un bâton de graphite Acheson de 1 cm² de section carrée. Une tige de fer de 5 mm. de diamètre faisait office de cathode.

Un tel mélange après fusion à 300° environ laissait passer 10 amp. sous 15 volts. A l'anode se produisait rapidement un échauffement intense, accompagné d'un mouvement de la masse liquide, qui s'élevait et s'abaissait alternativement. En même temps le voltage descendait jusqu'à 6 volts et au bout de quelques instants, un arc se produisait : l'anode avait été raccourcie de 2 à 3 cm. en moins de 5 minutes après la fermeture du courant. Son extrémité, plane au début, présentait maintenant la forme régulière d'une pyramide renversée à arêtes aiguës, montrant qu'il s'agissait d'une corrosion et non pas d'un émiettement.

Ce phénomène très singulier n'est pas dû à l'action du bain seul, car on peut immerger un bâtonnet de graphite dans le même mélange fondu de Cl²Gl et de ClLi, sans observer, même après quinze minutes, la moindre corrosion.

Nous avons substitué au graphite comme anode d'autres matières. Le platine a eu le même sort ; un demi-gramme s'en est dissous en une trentaine de secondes. Le platino-stainless, acier spécial au nickel et au chrome, très résistant à l'acide nitrique, a montré plus de stabilité ; mais il était encore inutilisable.

Un morceau de chrome fondu conservait en apparence intactes toutes les aspérités de sa surface, mais il était tout de même attaqué, car une teinte violacée est apparue dans le bain au bout d'un quart d'heure.

J'ai fabriqué alors une baguette de magnétite en dirigeant le dard d'un chalumeau oxyhydrique sur un faisceau de fils de fer placé dans un moule. Cette anode était assez

résistante et j'ai pu faire des essais durant jusqu'à une demi-heure. Mais la région anodique finissait toujours par bouillonner et s'échauffer comme dans le premier essai.

A la cathode on ne voyait aucun signe d'un dépôt de glucinium. Dans ces conditions, nous avons considéré la poursuite de ces essais comme vaine.

CHAPITRE V

ESSAIS DE RÉDUCTION DE LA GLUCINE AU FOUR A INDUCTION A HAUTE FRÉQUENCE.

La glucine est le plus accessible des composés du glucinium. Elle résulte du traitement des divers minéraux glucinifères et constitue généralement le point de départ de la préparation des autres combinaisons du glucinium. C'est pourquoi j'ai fait quelques tentatives pour réduire le métal de son oxyde à haute température.

Le four à induction à haute fréquence qui permet d'atteindre rapidement des températures très élevées paraît être un instrument spécialement commode pour entreprendre de telles expériences.

J'avais à ma disposition un four à haute fréquence établi par M. René Dufour au laboratoire d'électrochimie de l'Ecole de Physique et Chimie.

Ce four était essentiellement constitué par un inducteur (tube de cuivre, enroulé en spirale sur un tube de silice fondue et refroidi par une circulation d'eau). A l'intérieur du tube de silice était disposé un creuset de graphite, siège de courants induits de haute fréquence, et porté par ces courants à une température élevée.

Un tube de visée, disposé à la partie supérieure du creuset permettait de mesurer la température par une méthode optique (pyromètre optique de Ch. Féry).

Le four était alimenté par un système générateur à circuit oscillant amorti et à étincelle soufflée (fig. 18). La puissance mise en jeu pouvait varier de 0 à 10 kw.

Pour ces chauffages à température élevée, j'ai fabriqué des creusets de glucine pure. En mélangeant de la glucine cuite vers 1600° avec une faible proportion (20 o/o environ) de glucine cuite vers 800° et de l'eau, on obtient, en effet, des pâtes très plastiques. Les objets façonnés, bien qu'ils subissent un retrait d'au moins 30 o/o, ne se fendillent pas quand on les chauffe avec précaution. Portés à 1800° , ils deviennent très durs et très résistants au choc. J'ai pu les chauffer jusqu'à 2500° sans les fondre.

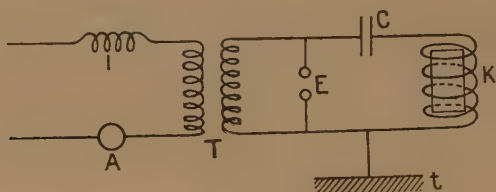


Fig. 18.

I. Self de réglage.
A. Ampèremètre.
T. Transformateur.
E. Éclateur.

C. Condensateur.
F. Four.
K. Creuset de graphite.
t. Prise de terre.

Voici le résumé du mode opératoire suivi dans ces essais de réduction et des observations faites au cours des expériences :

La glucine à réduire était intimement mélangée avec du charbon de bois ou de sucre, en des proportions variées que le tableau des pages 66 et 67 indique en chaque cas. Quelquefois on ajoutait comme troisième constituant l'oxyde d'un métal susceptible de fournir un alliage avec le glucinium. Le mélange était déposé dans un des creusets de glucine décrits ci-dessus et le tout introduit dans le creuset de graphite K de la figure 18.

Après l'expérience, le charbon de bois ou de sucre est partiellement transformé en graphite. Les paillettes formées ont un éclat métallique et une telle ressemblance avec

les paillettes de glucinium que donne la réduction du chlorure par les métaux alcalins que j'y ai été plusieurs fois trompé.

En réalité, la glucine ne semblait subir de réduction effective qu'à partir de 2 000°. Mais à cette température le glucinium paraît très volatil, car on voit alors se dégager brusquement et s'élever au-dessus du four une colonne de fumée grise qui semble appartenir à du métal qui s'oxyde.

Si l'on opère en présence d'un métal étranger, celui-ci peut recueillir une partie du glucinium à l'état d'alliage. C'est ainsi que j'ai obtenu des alliages avec le cuivre à 5 o/o de Gl. Avec un mélange de carbonate de sodium, de charbon et de fer, capable de dégager du sodium à haute température, j'ai observé à 1700° la formation d'un alliage de fer et de glucinium à 16 o/o de glucinium.

La substance absorbe dans tous les cas un peu d'azote (jusqu'à 2 o/o de son poids) qu'elle emprunte à l'atmosphère du four et fixe sous forme d'azoture. Il se produit aussi un peu de carbure.

La partie de l'oxyde qui ne réagissait pas, cristallisait en très beaux cristaux incolores, de 1/2 mm. de dimension moyenne, extrêmement résistants à l'action des acides (1).

En aucun cas il n'a été possible d'obtenir le métal libre et, d'après des constatations que nous avons faites plus tard sur l'affinité du glucinium pour le carbone, il semble peu probable que ce métal puisse jamais subsister comme tel dans une atmosphère carbonée à haute température.

Le tableau suivant est le résumé de mes essais.

(1) Nous avons observé dans les mêmes conditions la cristallisation de la chaux en fines aiguilles de 4 à 5 mm. de long.

TABLEAU XIII

Essais de réduction de la glucine au four à induction à haute fréquence.

Légende : c = composition du mélange chauffé ; r = récipient employé ; t = température atteinte pendant le chauffage ; d = durée totale de l'échauffement. Les signes : —, +, ++, indiquent : absence d'action, action faible, action vive.

Réaction tentée	Conditions de l'expérience	Aspect du produit obtenu	Action des réactifs	Conclusion
Action du charbon sur un mélange de G^{10} et de CaO , sans fondant.	c : 1 G^{10} , 1 CaO , 2 C . r : creuset de graphite. t : 1800° . d : 35 minutes.	Poudre carbonneuse avec des paillettes brillantes d'aspect métallique, isolées par traitement à l'acide acétique, lévigation à l'eau et dessiccation dans le vide sulfurique. Au microscope polarisant, elles se montraient formées d'agréats biréfringents pareils à ceux de C Gl^2 .	KOH à chaud : — ClH à chaud : — NO^3H à chaud : + Eau régale à chaud : ++ NH^3 : glucine. Oxalate d'am. : oxalate de Ca.	Il ne s'était pas formé de glucinium, mais probablement du carbure impur.
Id. avec fondant.	c : 2 G^{10} , 1 CaO , 3 C , $1 \text{ F}^2\text{Ca}$. r : creuset de graphite. t : 1700° . d : 40 minutes.	La glucine a été dissoute et fondue avec le fluorure de calcium. Des paillettes analogues à celles de l'expérience précédente.	KOH à chaud : — ClH à chaud : + NO^3H à chaud : + Eau régale à chaud : ++	Pas de glucinium ; le fondant semble avoir favorisé la formation du carbure de glucinium.
Action du calcium sur la glucine en présence d'un fondant.	c : 1 G^{10} , 1 Ca , $0,25 \text{ F}^2\text{Ca}$. r : creuset de glucine. t : 1600° . d : 30 minutes.			Le métal recueilli était du calcium exempt de glucinium.
CO^3Na^2 , charbon et fer réagissant sur G^{10} .	c : 1 G^{10} , $1 \text{ CO}^3\text{Na}^2$, 1 C , $1/25 \text{ Fe}$. r : creuset de glucine. t : 1700° . d : 20 minutes.	Petit culot de métal gris de fer ; la matière avait débordé du creuset qui s'était fendillé ; la réaction avait été violente.		Le métal était un alliage de fer et de glucinium à 16 o/o de Gl. Il

contient une quantité notable d'azote combiné; il dégage par ClH 600 cm^3 de NCH et d'azote pour 100 g. Pas de métal.					Pas de glucinium; les composants attaquables par les réactifs aqueux étaient du carbure et de l'azoture de glucinium.
					Rien de métallique; le charbon de réduction s'est graphité.
					Beaux cristaux de GIO de 1 mm. environ, mais pas de réduction, sauf, comme d'habitude, formation d'azoture.
					Il semble que la réduction de la glucine ne soit active qu'à partir de 2000°.
					Au-dessus de cette température le glucinium est très volatil et on en perd des quantités importantes par distillation.
reflets métalliques.					Tous les réactifs aqueux sont sans action.
					Les réactifs aqueux n'attaquent pas; par KOH fondue dégagement d'ammoniac.
					ClH : — ? NO^3H : + Eau régale : ++
					Poudre agglomérée, dure, montrant au microscope de beaux cristaux de glucine et de carbure de glucinium. MoO^3 avait en majeure partie distillé sans réagir.
					Poudre charbonneuse avec des particules brillantes à reflets métalliques.
					Le phosphore réduit distillait à partir de 1200°; poudre ne contenant rien de métallique.
					Au-dessous de 2000° : poudres charbonneuses, avec des sphérules métalliques gris d'acier recouvertes d'une couche brillante, lames, d'oxyde calciné ou épaisse de graphite; la présence du glucinium dans ces sphérules n'était pas dans tous les cas certaine.
					Au-dessus de 2300° : les sphérules précédentes s'étaient rassemblées en un culot jaune laiton contenant de 4 à 5 o/o de glucinium.
Action du molybdène et du charbon sur la glucine.	c : 1 GIO, 1 MoO^3, 3 C. r : creuset de glucine. t : 1800°. d : 15 minutes.				
Action du magnésium et du charbon sur la glucine.	c : 1 GIO, 0,75 MgO, 1,75 C. r : creuset de glucine. t : 1800°. d : 15 minutes.				
Action du charbon sur le phosphate de glucinium.	c : 1 $(\text{PO}^5)^2\text{GI}^3$, 13 C. r : creuset de glucine. t : 1500°. d : 20 minutes.				
Préparation d'alliages de cuivre et de glucinium de composition variable.	c : les mélanges de GIO et de C étaient additionnés de proportions variables de cuivre introduit sous forme de limaille, de lames, d'oxyde calciné ou d'oxyde précipité en même temps que la glucine par l'ammoniacque. r : creusets de graphite ou de glucine. t : entre 1800 et 2500°. d : 5 à 6 minutes.				

CHAPITRE VI

PRÉPARATION DU GLUCINIUM PAR ÉLECTROLYSE DU FLUORURE

La première préparation du glucinium par électrolyse du fluorure a été effectuée par Lebeau ⁽¹⁾. Le bain qu'il employait était un mélange de fluorure de sodium et de fluorure de glucinium, maintenu à 600°-700° dans un creuset de nickel, qui servait de cathode. L'anode consistait en une tige de graphite. Le métal déposé se présentait en petites paillettes cristallines, qu'on isolait par un long épuisement avec de l'eau de la masse saline peu soluble.

Stock, Prätorins et Priess ⁽²⁾, dans un travail publié en 1925, appliquent un dispositif nouveau en ceci que le glucinium est déposé à l'état fondu, donc à une température d'au moins 1300°.

Cette même méthode a été suivie par Vivian ⁽³⁾, en Angleterre, dans un travail paru l'année suivante.

Je l'ai également appliquée en janvier-février 1927 en modifiant la composition du bain électrolytique et le mode opératoire.

L'électrolyte dont je me suis servi est un mélange de fluorure de glucinium et de fluorure de baryum formé de deux parties de ce dernier pour une du sel de glucinium. On le prépare en dissolvant dans l'acide fluorhydrique pur de la glucine, purifiée comme nous l'avons dit à propos de la pré-

(1) *C. R.*, t. CXXVI, p. 744, 1898.

(2) *Berichte d. Chem. Ges.*, t. LVIII, 1925, p. 1571.

(3) VIVIAN. *Trans. Faraday Soc.*, t. XXII, 1926, p. 211.

paration du chlorure, et du carbonate de baryum. Il m'a paru avantageux de fondre le mélange avant de m'en servir.

L'anode est un bloc cylindrique de graphite dans lequel est creusé une cavité légèrement conique de 6 cm. de diamètre et environ 7 cm. de profondeur. Au milieu du fond est pratiquée une excavation de 3 à 4 cm. de diamètre et 7 à 8 mm. de profondeur qui peut être recouverte d'une rondelle de graphite de diamètre très légèrement supérieur.

Il faut donner au creuset une assez grande épaisseur, de l'ordre de 2 à 3 cm., afin qu'il puisse servir plusieurs fois, car le graphite est très énergiquement attaqué par l'oxygène de l'air et surtout, peut-être, par le fluor qui s'y dégage.

La cathode est une tige de fer creuse de 12 mm. de diamètre extérieur. Elle est refroidie intérieurement par un courant d'eau froide. Son extrémité est garnie d'un capuchon de fer amovible qui prolonge la cathode par une petite tige pleine et qui ne sert que pendant la période d'amorçage.

Pour porter le bain jusqu'au point de fusion du glucinium, je procédais de la manière suivante :

La cavité centrale du fond du creuset était remplie de quelques grammes d'un mélange de sels fusible au rouge sombre, par exemple l'eutectique $F^2Ba - I^2Ba$, l'eutectique $F^2Ca - Cl^2Ca$ ou bien le mélange à molécules égales de F^2Gl et FNa . On la recouvrait de la rondelle de graphite et la cathode était appuyée sur la rondelle par l'intermédiaire du capuchon à tige pleine. On fermait le courant en fai-

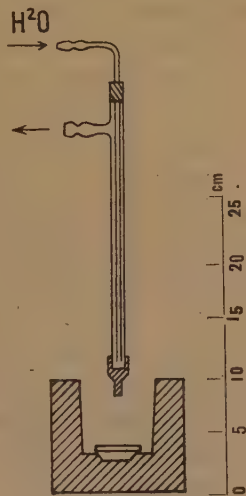


Fig. 19.

sant passer 120 amp. sous une tension de 20 volts environ.

En 5 à 10 minutes la petite amorce de sels fusibles était liquéfiée : on y plongeait l'extrémité pleine de la cathode, on fermait aussitôt le courant sous une centaine d'ampères et on ajoutait par petites portions le mélange des deux fluorures de glucinium et de baryum. Dès que tout le fond du creuset était couvert d'une couche liquide, on interrompait le courant pendant quelques secondes pour retirer le capuchon de la cathode. On pouvait alors plonger l'extrémité refroidie de celle-ci dans le bain sans solidifier les sels.

On continuait les additions de sel de manière à remplir la moitié du creuset en 15 à 20 minutes. Dans le même temps, la température du bain était portée à 1350° par un réglage convenable de l'intensité. A partir de ce moment commençait l'électrolyse proprement dite.

Le premier dépôt de métal était enlevé au bout d'un quart d'heure. Il était mis à part, car il était de forme plus irrégulière et contenait plus de scories que les fractions recueillies ensuite.

On abaisse de nouveau — de quelques millimètres seulement — la cathode dans le bain incandescent et l'on poursuit l'électrolyse en observant à travers un verre noir le dépôt du métal. Quand il s'en est formé un régule gros comme une noisette, on élève progressivement la cathode de telle sorte que le régule de Gl s'enrichisse et fonctionne lui-même comme cathode, comme dans l'électrolyse classique du chlorure de calcium fondu.

Tous les trois quarts d'heure environ, on coupe le courant pour recueillir le métal formé qui peut être sorti du bain sans précaution, car il se recouvre d'une enveloppe de sel solide qui le protège contre la combustion. Le glucinium était ainsi obtenu en morceaux de 5 à 6 gr. chacun.

Avant d'abaisser la cathode à nouveau, on ramène le bain à son niveau primitif par addition d'une quantité d'électro-

lyte frais assez grande, car la perte qu'il faut compenser par suite de l'évaporation est considérable.

J'ai trouvé préférable de ne faire des additions qu'à de longs intervalles, lorsque le circuit est coupé et qu'il n'y a pas de glucinium dans le bain, parce que l'alimentation fréquente par petites portions, sans interruption de l'électrolyse, conduit à des perturbations qui se traduisent par une diminution du rendement et une grande irrégularité de forme des morceaux de glucinium. Cette considération n'est pas négligeable, car on a la plus grande peine à enlever les scories salines dont se remplissent les cavités de la surface du métal.

J'ai constaté aussi que le rendement du courant était progressivement diminué quand au lieu d'opérer autour de 1350° , on effectuait l'électrolyse à des températures allant de 1350° jusqu'à 1650° .

Dans une expérience périodiquement interrompue de demi-heure en demi-heure où l'on maintenait pendant chaque intervalle de 30 minutes une température constante et différente de celle de l'intervalle précédent, nous avons relevé les rendements de courant suivants :

Temps en minutes	Température de l'électrolyse	Rendement du courant
de 0 à 30	1350°	25 0/0
de 30 à 60	1450°	7 0/0
de 60 à 90	1550°	3,5 0/0
de 90 à 120	1650°	1,5 0/0
de 120 à 150	1400°	8 0/0

Il convient d'ajouter que les mesures de température faites au pyromètre optique ne peuvent être très rigoureuses, car il sort du creuset un nuage de vapeurs qui absorbent de la lumière ce qui expose naturellement à des erreurs d'autant plus grandes que la température est plus élevée.

Pour maintenir la température aux environs de 1350° , il

fallait une cinquantaine d'ampères ; la tension était de 70 volts.

En général, dans ces conditions les rendements du courant variaient suivant la durée des expériences entre 40 et 86 o/o. Pour fixer les idées nous citerons les caractéristiques d'une de nos expériences les mieux faites :

Nous avons mis en œuvre en tout 1200 g. du mélange des deux fluorures, soit 80 g. de glucinium. Il est resté dans le creuset, après l'expérience, 500 g. de sels ne contenant plus que 5 g. de glucinium. Après 4 heures et demie d'électrolyse, il a été recueilli 26 g. 5 de glucinium pesé après décapage, soit 35 o/o du glucinium disparu. Il a été consommé 210 AH ; le rendement moyen du courant était donc de 76 o/o.

Espérant pouvoir l'augmenter encore en protégeant le glucinium déposé, nous avons préparé un manchon cylindrique de glucine qui avait 45 mm. de diamètre et de longueur et qui pouvait être fixé sur la cathode de façon à entourer son extrémité. Il était confectionné comme nos creusets réfractaires de glucine (voir p. 64). Cuit à 2000° il était très dur et dense, sans lacunes ni fentes. Mais aussitôt le courant fermé, toute la partie plongée a disparu dans le bain, coupée net. Le même phénomène s'est reproduit chaque fois qu'on enfonçait davantage la cathode.

Le bain est devenu pâteux, le courant sautait périodiquement de 50 jusqu'à 150-200 ampères, la masse en fusion se soulevait d'un cm. et retombait alternativement dans un mouvement cadencé précipité. Il apparaissait simultanément sur toute la surface du bain un certain nombre de petites flammes fugitives.

Une nouvelle période de calme suivait, durant seulement quelques minutes et se terminant par la réapparition des phénomènes tumultueux. Il est devenu impossible de maintenir à 1350° la température du bain et il a fallu renoncer à poursuivre l'expérience. Après refroidissement le bain présentait d'innombrables petites soufflures.

On peut supposer que, le bain n'étant pas assez fluide, le fluor ne peut s'échapper aussi vite qu'il se forme à l'anode. Il s'accumule pendant quelques minutes jusqu'à ce que tout à coup il monte par grosses bulles qui, en traversant le liquide, rencontrent et brûlent du glucinium.

J'ai observé les mêmes phénomènes sur un bain de fluorures qui avait été préparé, accidentellement, avec une quantité insuffisante d'acide fluorhydrique. Il a suffi de corriger la composition du mélange salin par addition d'un complément d'acide fluorhydrique pour que l'électrolyse devienne normale.

Je suis convaincu que le mélange de fluorure de glucinium et de fluorure de baryum dissout une certaine quantité de glucine, mais il me paraît difficile d'expliquer l'extraordinaire rapidité de la désagrégation du manchon de glucine, dans l'essai d'électrolyse mentionné ci-dessus, sans faire intervenir une action de la part du courant électrique.

Il est extrêmement important pour la pratique de l'électrolyse du fluorure de glucinium d'assurer par une ventilation énergique l'évacuation complète des gaz sortant du creuset, car ils provoquent des malaises aigus avec des symptômes compliqués (vomissements, battements de cœur, oppressions etc.,) dont les suites peuvent se faire sentir pendant des mois.

Quelques auteurs ont essayé de préparer des métaux par électrolyse de solutions de leur oxyde dans des sels fondus. Les observations que nous venons d'exposer ne plaident pas en faveur de l'application de cette idée au cas de la glucine.

Nous avons d'ailleurs déjà, en prévision d'une tentative d'électrolyse de ce genre, examiné la solubilité de la glucine dans les fluorures et chlorures alcalins ou alcalino-terreux.

A cet effet, j'avais enregistré photographiquement les courbes de solidification des sels purs et de leurs mélanges

avec 5 o/o de glucine. Les mélanges avec la glucine étaient d'abord maintenus à l'état fondu et agités pendant un quart d'heure.

Les fusions étaient effectuées soit dans un four électrique à ruban de platine soit dans un four à haute fréquence. Les courbes de solidification, en présence ou en l'absence de GlO , étaient à peu près identiques. Les paliers de solidification trouvés étaient les suivants :

	Sel pur	Sel additionné de 5 o/o de glucine
ClNa	823°	822°
ClK	800°	800°
Cl^2Ca	788°	788°
Cl^2Ba	975°	970°
FNa	1050°	1045°
F^2Ba	1060°	1050°
1 p. F^2Gl + 2 p. F^2Ba	1000°	1075°

Exception faite pour le dernier cas où la présence de la glucine a produit une notable élévation du point de fusion, on voit que cette addition de l'oxyde a eu peu d'effet. Dans les trois avant-derniers cas seulement il s'est produit un abaissement du point de fusion et si faible qu'il n'est pas certain qu'il soit dû à la solubilité de la glucine.

Nous sommes ici en opposition avec Engle et Hopkins ⁽¹⁾ qui ont trouvé que la glucine pouvait abaisser le point de fusion du chlorure de calcium jusqu'à 650°.

⁽¹⁾ *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, t. XLV, p. 483, 1924.

CHAPITRE VII

PROPRIÉTÉS DU GLUCINIUM

L'enveloppe de sels dont se recouvre le glucinium en sortant du bain électrolytique, peut être enlevée en partie à petits coups de marteau ; avec une lime ou une meule on met à nu une surface blanche et brillante. J'ai reconnu qu'on est obligé d'avoir recours à ces moyens pour débarrasser le métal d'une mince couche superficielle d'oxyde qui lui donne un aspect gris et terne.

En pareil cas on a proposé comme agent décapant divers mélanges fondus de chlorures ou de borates alcalins. Je les ai essayés ici sans plus de succès que dans mes tentatives d'enrichissement des poudres de glucinium et d'oxyde obtenues par la réduction du chlorure.

Quelques décapants employés dans la soudure de l'aluminium et vendus dans le commerce n'ont pas donné de meilleurs résultats. Au contraire, du glucinium nettoyé à la lime reprend rapidement, au contact de ces mélanges en fusion, l'aspect gris et mat qu'il avait avant d'être limé.

Après avoir décapé le mieux possible un morceau de glucinium, j'en ai déterminé la densité et trouvé : 1,943.

Analyse :

L'analyse du métal obtenu a été faite par les méthodes habituelles : dissolution du métal dans l'acide chlorhydrique, recherche du baryum dans la solution par l'acide sulfurique, précipitation de la glucine par l'ammoniaque, recherche de la silice par évaporation avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique.

Je n'ai trouvé ainsi ni baryum, ni silicium; la solution chlorhydrique du glucinium donnait avec le sulfocyanure d'ammonium et l'éther une couche éthérée rose indiquant la présence de faibles traces seulement de fer.

Voici les données numériques des analyses :

I

Poids de métal mis en œuvre . . .	0 g. 0432
insoluble . . .	0 g. 0008
soluble . . .	0 g. 0424
Glucine { calculée . . .	0 g. 1178
trouvée . . .	0 g. 1172

II

Poids de métal mis en œuvre . . .	0 g. 0908
insoluble . . .	0 g. 0010
soluble . . .	0 g. 0898
Glucine { calculée . . .	0 g. 2494
trouvée . . .	0 g. 2489

D'après le poids de glucine trouvé, les deux échantillons de glucinium sont à 99,5 (I) et 99,8 (II) o/o de Gl.

Le reste est sans doute attribuable à une trace de carbure et à un peu de scorie impossible à enlever. On perçoit, en effet, une légère odeur de carbure d'hydrogène quand on dissout le métal dans les acides.

Recuit :

Le métal avait une dureté telle qu'il m'a paru utile d'examiner l'influence d'un recuit. A cet effet, je l'ai chauffé à des températures déterminées dans un four électrique qu'on laissait ensuite se refroidir spontanément (ce qui durait de 3 à 4 heures au moins). Sa dureté était alors déterminée à la bille de Brinell. Elle a varié de la manière suivante :

Temp. de recuit . . .	700°	1000°	1200°
Δ . . .	162 $\frac{1}{2}$	131°	76,9°

Ce métal possède donc à un degré marqué la propriété de prendre la trempe.

Action de l'oxygène de l'air :

Porté à 900° dans un four à moufle ouvert, le glucinium décapé à la lime perd son éclat en 5 à 10 minutes ; il se recouvre d'une pellicule gris noirâtre qui le protège. C'est la seule modification observée durant 1 heure de chauffe. Même quand la température est élevée jusqu'à 1200° dans l'air libre, on ne constate pas autre chose qu'une corrosion légère de la surface.

En somme, le glucinium résiste à l'oxydation beaucoup mieux qu'on ne pourrait s'y attendre. Cependant s'il est maintenu longtemps dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique, il finit par se transformer en une masse de glucine blanche.

Essais de fusion :

Je mentionne incidemment que j'ai pu réaliser une soudure autogène du glucinium en rapprochant, dans une atmosphère d'hydrogène, deux morceaux reliés aux pôles d'une batterie de 110 volts.

D'après Fichter⁽¹⁾, le glucinium fond vers 1280°. On pouvait espérer, en les portant à cette température, réunir par fusion plusieurs morceaux du métal en un seul. J'ai fait un certain nombre d'essais pour rassembler ainsi de petits morceaux de glucinium en opérant dans le vide ou dans l'hydrogène, avec ou sans fondant.

Dans un four à haute fréquence où le creuset induit était en fer et non en graphite, comme c'est le plus souvent le cas, et où le noir de fumée était remplacé par de la zircone

(¹) FICHTER et JABLZYNSKI, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XLVI, p. 1604, 1913.

comme calorifuge, j'ai réussi à souder ensemble plusieurs morceaux de glucinium.

M. Chaudron, de l'Ecole des Mines, a bien voulu mettre à ma disposition son four spécial à résistance de carbone permettant de faire des chauffages rapides à haute température et dans un très bon vide.

Nous avons constaté qu'en général chaque morceau fondait isolément, en éclatant et s'ouvrant comme un coquillage, comme sous l'influence d'un brusque départ de gaz. Le métal se recouvrait toujours d'une mince pellicule brune facile à détacher qui donnait lieu à un dégagement d'ammoniac et d'hydrocarbure sous l'action de la soude bouillante.

Il est possible que cette pellicule ait été formée par les traces de carbure et d'azoture que contient sûrement mon métal et qui pourraient se rassembler à la surface dans la fusion.

Il se peut aussi que le glucinium ne puisse être chauffé à haute température en présence de carbone sans en capter une trace et se recouvrir d'une fine couche de carbure. Je penche pour cette dernière hypothèse.

Métallographie :

Le glucinium pur à 99,8 o/o ne s'est pas prêté à une étude métallographique : presque tous les réactifs d'un usage courant dans la préparation des clichés métallographiques se sont montrés sans action sur le glucinium ; les plus énergiques n'ont produit dans la surface polie que des piquûres sans rapport avec la structure.

C'est, d'ailleurs, un fait connu des spécialistes que les métallographies des métaux légers (Mg, Al) sont en général très difficiles à réussir.

CHAPITRE VIII

FORCE ÉLECTROMOTRICE DU GLUCINIUM

Le potentiel électrolytique du glucinium en milieu aqueux a fait l'objet d'une étude, publiée par Bodforss ⁽¹⁾, d'où il résulte que la conduite du glucinium est anormale et, en particulier, que ce métal n'obéit pas à la loi de Nernst d'après laquelle la f. e. m. d'un métal devient plus négative quand décroît la concentration de ses ions dans la solution.

Les nombreux essais de détermination du potentiel de l'aluminium en milieu aqueux n'ont jamais, paraît-il, donné un résultat conforme aux prévisions théoriques alors que toute anomalie semble disparaître quand on opère en milieu anhydre ⁽²⁾.

C'est cette observation qui m'a décidé à essayer de mesurer la force électromotrice du glucinium en l'opposant à des solutions organiques anhydres de son chlorure.

A cet effet, j'ai utilisé des solutions normales du chlorure de glucinium dans l'alcool amylique, l'alcool éthylique et la pyridine. Sauf pour la solution amylique, dont la conductivité est faible, j'ai rattaché aux mesures de la f. e. m. du métal dans ces chaînes, des déterminations de la tension de décomposition du chlorure de glucinium.

⁽¹⁾ *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. CXXIV, p. 66, 1926.

⁽²⁾ Cf. DADIEU, *Monatshefte*, t. XLVII, p. 496, 1927.

I. Mesures de la f. e. m. dans les chaînes.

L'appareil employé est représenté dans la figure 20.

L'électrode de référence est une baguette d'argent plongée dans la solution normale de Cl^2Gl , saturée de chlorure d'argent. Cette électrode de référence a été elle-même rapportée à l'électrode normale au calomel.

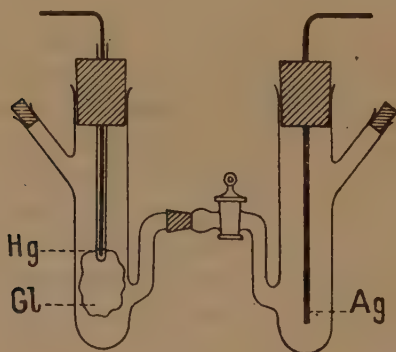


Fig. 20.

L'électrode de glucinium, constituée par l'un des fragments métalliques fondus dont j'ai décrit précédemment la préparation, était portée par un tube de verre de 2 mm. de diamètre enfoncé dans un trou foré dans le métal. Le tube de verre recevait une goutte de mercure pour l'établissement du contact avec le circuit extérieur.

Immédiatement avant chaque mesure le glucinium était décapé soit à la lime, soit au moyen d'une solution éthylique ou pyridique d'acide chlorhydrique.

L'appareil de mesure était un potentiomètre de la maison Chauvin et Arnoux.

Résultats :

Entre la solution amylique et le glucinium la chute de tension était de $-0,667$, valeur très inférieure naturellement au potentiel véritable du glucinium.

Un lent dégagement de bulles qui s'est révélé seulement au bout d'une dizaine d'heures, indiquait que le glucinium était attaqué par cette solution.

Dans la solution pyridique, l'électrode de glucinium était par contre vivement attaquée dès le début. Son potentiel était néanmoins très stable et égal à $-1,145$.

Le glucinium était de même vivement attaqué par la solution éthylique de son chlorure. Il présentait un potentiel moins stable que dans les deux solutions précédentes et qui était en moyenne de $-1,162$.

En faisant séjourner du glucinium longtemps dans une solution éthylique du chlorure, on obtient finalement une liqueur qui ne semble plus avoir d'action sur le métal. Nous avons déterminé la chute de potentiel qui s'établit entre une telle solution amenée au titre normal en Cl^2Gl et le glucinium ou du glucinium amalgamé. Elle était dans le premier cas de $-1,142$, dans le second de $-1,077$. La différence est de l'ordre admissible.

L'élimination de réaction chimique a donc peu modifié le potentiel.

II. Tension de décomposition du chlorure de glucinium.

Rappelons qu'il s'agit de déterminer la variation de l'intensité du courant d'un système électrolytique en fonction du potentiel des électrodes qu'on élève par bonds successifs.

Les voltages variables appliqués aux bornes de la cuve étaient fournis par une batterie d'accumulateurs de 16 volts

mis en court-circuit avec une résistance potentiométrique de 40 ohms. L'intensité du courant était indiquée par un milliampèremètre sensible au 10^e de milliampère; le voltage pris à la batterie était mesuré avec un voltmètre indiquant le 100^e de volt.

La cuve était du modèle utilisé récemment par Müller ⁽¹⁾. Les électrodes en platine platiné étaient distantes de 8 mm. (fig. 21).

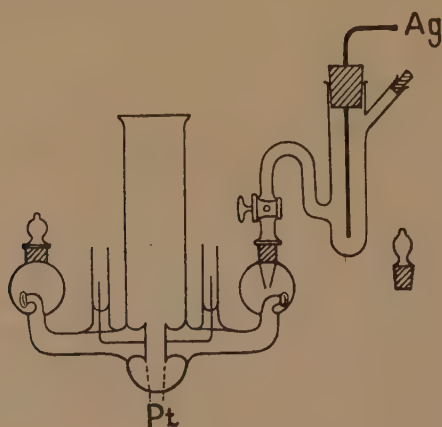


Fig. 21.

a) *Potentiel de décomposition dans la pyridine :*

Trois séries de mesures ont été faites sur des solutions normales : l'une à + 16°, la seconde à 0° et la troisième à — 16°.

L'une des solutions avait, en outre, séjourné sur du glucinium jusqu'à cessation apparente de l'attaque. Elle n'a pas donné de résultats essentiellement différents de ceux des autres solutions. Nous donnerons comme exemples le tableau et le graphique des mesures effectuées à 0°.

(1) *Monatshefte*, t. XLIII, 1922, p. 67.

TABLEAU XIV

Voltage du courant polarisant	Intensité en amp. $\times 10^{-4}$	Potentiel de la cathode rapporté à l'électrode d'argent	Potentiel de l'anode rapporté à l'électrode d'argent
0,0		+ 0,227	+ 0,270
0,42		0,045	0,441
0,60		— 0,010	0,590
0,80		0,070	0,722
1,00		0,292	0,952
1,20		0,478	1,070
1,50	1	0,780	1,145
1,76	2	0,828	1,300
2,00	7	0,858	1,340
2,50	18	0,874	1,367
3,00	22	0,735	1,012
3,50	31	0,777	1,012
4,00	12	0,785	1,012
5,00	14	0,805	1,015
6,00	15	0,820	1,017

Le diagramme présente une allure normale, mais le potentiel cathodique se limite à — 0,742. Il se produit alors un

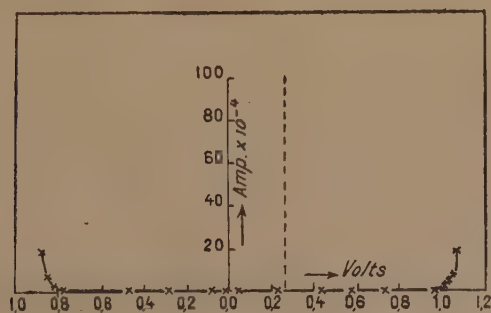


Fig. 22.

dégagement de gaz à la cathode ; il s'y forme un léger dépôt gris et le potentiel retombe au-dessous de la valeur d'abord

atteinte (voir le tableau). En même temps, l'intensité subit une chute considérable.

Les courbes tracées pour $+ 16^{\circ}$ et $- 16^{\circ}$ différaient peu de celle obtenue à 0° . A $+ 16^{\circ}$ le potentiel cathodique devenait stationnaire à $- 0,597$; à $- 16^{\circ}$ il se fixait vers $- 0,517$. A ce moment, le voltage était de $2,20$ et de $3,50$; on pouvait l'élever ensuite jusqu'à 10 volts sans qu'il en résulte une augmentation appréciable du potentiel cathodique.

L'abaissement de la température semble avoir produit un ralentissement du dégagement gazeux à la cathode. A $- 16^{\circ}$ il ne s'y est pas formé de dépôt gris.

Après que le potentiel cathodique avait atteint son régime stationnaire, on pouvait observer à chaque augmentation du voltage aux bornes une forte oscillation de l'ampèremètre. La période du mouvement oscillatoire était de 5 à 10 secondes. Il s'éteignait en 1 ou 2 minutes avec une forte diminution de l'intensité moyenne.

Après les électrolyses la cathode ne réagissait pas avec les acides. Il ne s'y était donc pas déposé de glucinium, au moins d'une façon durable.

b) *Potentiel de décomposition dans l'alcool éthylique :*

On a d'abord établi le graphique des tensions et des intensités pour la température de $+ 16^{\circ}$. Les deux branches étaient coudées presque à angle droit. Le potentiel cathodique se montrait ici stable et égal à $- 0,602$.

Les mesures ont été reprises à $- 18^{\circ}$. Nous en donnons les résultats dans le tableau XV lequel permet de construire la figure 23.

Dans les parties pointillées de la courbe les potentiels étaient instables. La tension cathodique devenait stationnaire à $- 0,702$.

Ce qui a été dit plus haut sur l'effet de l'abaissement de la température à propos des solutions pyridiques peut être répété ici.

TABLEAU XV

Voltage du courant polarisant	Intensité en amp. $\times 10^{-4}$	Potentiel de la cathode rapporté à l'électrode d'argent	Potentiel de l'anode rapporté à l'électrode d'argent
0,0		+ 0,310	+ 0,270
0,430		0,245	0,665
0,800		0,185	0,955
1,200		0,080	1,020
1,500		- 0,255	1,052
1,750	1	0,405	1,086
2,000	3	0,440	1,090
2,33	6	0,490	1,135
2,66	9	0,490	1,150
3,00	13	0,490	1,130
3,33	21	0,525	1,120
3,66	23	0,545	1,120
4,00	26	0,555	1,135
4,50	34	0,570	1,147
5,00	41	0,590	1,170
5,50	45	0,605	1,180
6,00	51	0,630	1,190
7,00	66	0,645	1,200
8,00	80	0,645	1,215
1,200	140	0,705	1,290

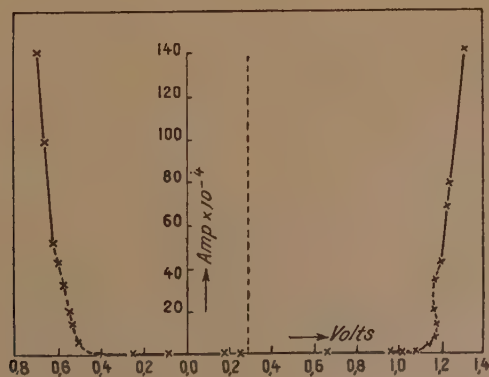


Fig. 23.

Ici non plus on ne pouvait mettre en évidence aucun dépôt de glucinium sur la cathode à la fin de l'expérience.

En somme : dans les électrolyses dont il a été question ci-dessus, faites sur le chlorure de glucinium au sein de la pyridine ou de l'alcool éthylique, avec cathode de platine, les potentiels cathodiques étaient toujours très inférieurs à la force électromotrice qui s'établit entre un morceau de glucinium et ces mêmes solutions.

Il est naturel d'en conclure que la réduction électrolytique du chlorure de glucinium ne va pas jusqu'à la production du métal, mais s'arrête à un corps intermédiaire, probablement un sous-chlorure.

CHAPITRE IX

I. — Examen de la réaction du glucinium sur les solutions éthyliques et pyridiques de son chlorure.

Il a été constaté au cours des expériences précédentes que le glucinium est attaqué, avec dégagement gazeux, par les solutions de son chlorure dans l'alcool éthylique ou dans la pyridine. J'ai analysé le gaz qui se dégage dans cette réaction et trouvé qu'il n'était formé que d'hydrogène.

A. Solutions éthyliques.

Le glucinium paraît se dissoudre dans l'alcool avec formation d'éthylate, le chlorure intervenant seulement comme un catalyseur énergétique de cette réaction. Voici quelques essais à l'appui de cette hypothèse :

1^o Guidé par les idées exposées dans un mémoire intéressant de Meerwein (¹), récemment paru, j'avais d'abord supposé que le chlorure de glucinium forme avec son dissolvant éthylique un acide complexe susceptible de neutralisation par l'éthylate de sodium.

J'ai constaté, en me servant de la thymolphtaléine comme indicateur de fin de réaction, que le virage était obtenu par l'addition de deux molécules d'éthylate de sodium à une de Cl^2Gl . Mais alors tout le chlore et la majeure partie du glucinium avaient été précipités, en même temps, sous forme

(¹) Ueber die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse. Liebigs Annalen, t. CDLV, 1927, p. 227.

d'un dépôt volumineux, d'apparence amorphe et non hygroscopique.

En répétant l'expérience à la température d'ébullition, on a obtenu un précipité de structure nettement cristalline et montrant sous le microscope un aspect assez homogène. Mais comme sa teneur en glucinium variait avec le nombre de lavages à l'alcool, alors que le rapport entre Cl et Na restait constant, on doit supposer que c'était un mélange de ClNa et d'éthylate de glucinium.

Un essai de séparation de la partie organique du précipité par distillation dans le vide n'a abouti qu'à une décomposition : on recueillait un liquide incolore, à odeur aldéhydrique et tout le glucinium se trouvait dans le résidu.

2° Le glucinium ne semble pas résister à l'alcool anhydre et pur ; si ce métal nettoyé à la lime est mis en présence d'alcool, on n'observe pas tout de suite de dégagement gazeux ; cependant trois ou quatre jours après, l'alcool décanté, clair donne avec l'ammoniaque un léger précipité de glucine.

L'attaque est bien plus nette lorsque le glucinium est décapé pendant quelques minutes dans une solution éthylique anhydre de Cl^2Gl , puis plongé dans l'alcool pur : il se produit alors un dégagement gazeux qui persiste, même si l'on renouvelle l'alcool huit ou dix fois de suite.

3° Le glucinium est attaqué d'une manière tout à fait analogue, mais plus énergique encore par les solutions éthyliques du chlorure d'aluminium.

En laissant du glucinium pendant quelques semaines dans une telle solution 0,2 *n*, j'ai recueilli un volume d'hydrogène égal à 25 fois environ le volume de la solution ou 11 atomes d'H par atome de Cl présent dans le liquide.

4° Dans un autre essai, utilisant une solution plus concentrée de chlorure d'aluminium, nous avons transformé en deux semaines tout le liquide en un solide de couleur grisâtre, composé de cristaux bien formés et non hygroscopiques.

Après lavage à l'alcool et dessiccation dans le vide, les crî-

taux ne retenaient que des traces négligeables d'aluminium et de chlore. Le carbone et l'hydrogène y étaient présents dans le rapport qu'exige le radical $\text{— OCH}^2\text{— CH}^3$, mais la proportion de glucinium dépassait un peu celle correspondant à la formule $\text{Gl(OCH}^2\text{— CH}^3)^2$. Je crois que l'éthylate s'est partiellement décomposé à l'air et que le vide sulfurique a pu ainsi lui enlever une partie de son alcool.

5^o Dans l'action du glucinium sur la solution éthylique du chlorure de glucinium, il se produit aussi à la longue un dépôt du même aspect. Nous avons recueilli ici jusqu'à 2 atomes 5 d'hydrogène par atome de chlore présent dans la solution sous forme de chlorure de glucinium.

Nous avons constaté que l'attaque était beaucoup plus prolongée dans les solutions étendues que dans les solutions concentrées; par exemple, une solution normale épuisait pratiquement son action en 24 heures alors qu'une solution 0,2 n'agissait encore notablement au bout de 8 jours. Dans les deux cas il y avait un excès de glucinium.

Il nous semble que si le chlorure de glucinium, au lieu d'agir catalytiquement, disparaissait dans la réaction, une solution concentrée finirait par atteindre l'état d'une solution diluée et devrait donc agir au moins aussi longtemps que celle-ci.

L'aluminium attaque de même l'alcool éthylique en présence de certains chlorures. Avec le tétrachlorure d'étain Hil-lyer et Crooker ⁽¹⁾ ont observé la même différence, au point de vue de la durée de l'attaque, entre les solutions concentrées et les solutions diluées. Or dans cette réaction l'étain est immédiatement réduit et ne paraît avoir d'autre fonction que de fournir du chlore à l'aluminium. L'analogie est donc frappante.

Mentionnons encore, en suivant l'ordre décroissant de vivacité des réactions, que les solutions éthyliques du chlorure

(1) *Am. chem. Journ.*, t. XIX, p. 41.

de glucinium attaquent aussi : le calcium, le magnésium, le zinc et l'aluminium.

Enfin, je voudrais signaler, en particulier, l'action du glucinium sur le chlorure mercurique en solution éthylique anhydre. Elle consiste évidemment en une réduction du mercure qui se précipite en partie à l'état métallique, en partie sous forme de calomel, mais ce qu'elle présente d'intéressant c'est que le glucinium, habituellement sans action sur l'eau, attaque maintenant vivement ce liquide.

On ne peut expliquer cette activité, qui d'ailleurs ne persiste pas longtemps, que par la formation d'une couche superficielle d'amalgame, bien que plusieurs auteurs aient admis que le glucinium ne formait pas d'amalgame et que Bodfors ait essayé sans succès de le préparer, en traitant le glucinium par le chlorure mercurique en milieu aqueux ou par le mercure bouillant.

B. Solutions pyridiques.

Il a été dit plus haut que les solutions pyridiques du chlorure de glucinium attaquent vivement le glucinium avec dégagement d'hydrogène.

On sait que la pyridine forme avec le chlorure de glucinium une combinaison de la formule Cl^2Gl , $2\text{C}^5\text{H}^5\text{N}$ et c'est probablement ce composé qui possède le pouvoir de dissoudre le glucinium. J'ai fait diverses tentatives pour isoler par évaporation des solutions un corps nouveau, mais sans succès : on n'obtient que des gelées hygroscopiques.

Notons que les solutions pyridiques de chlorure d'aluminium n'attaquent ni le glucinium, ni l'aluminium et que celles du chlorure de calcium dissolvent le calcium, mais non pas le glucinium.

Au cours de ces essais sur les solutions pyridiques du chlorure de glucinium, j'ai observé qu'elles présentent la parti-

cularité de se diviser en deux phases liquides nettement distinctes quand elles sont chauffées.

Ainsi une solution normale devient trouble à partir de 39° par suite de l'apparition de fines gouttelettes huileuses qui se déposent et finissent par former une phase limpide, visqueuse, notablement plus dense que l'autre. Le volume de cette phase augmente avec la température jusqu'à 70° environ. En l'analysant nous y avons trouvé 5 mol. 93 de pyridine pour 1 molécule de Cl^2Gl .

Pour voir si ce rapport était constant, j'ai analysé la phase correspondante d'une solution bi-normale portée à 58° . La couche dense occupait plus de la moitié du volume de la solution totale, mais elle était moins visqueuse que la phase dense de la solution normale. J'y ai trouvé 7 mol. 72 de pyridine pour 1 de Cl^2Gl .

Il ne s'agit donc pas d'une combinaison définie.

II. — Pouvoir dissolvant des solutions pyridiques du chlorure de glucinium vis-à-vis du chlorure d'argent.

Au cours de mes expériences sur la force électro-motrice du glucinium, j'avais observé que le chlorure d'argent se dissolvait plus abondamment dans une solution pyridique de Cl^2Gl que dans la pyridine pure.

J'ai cherché à reconnaître la cause de ce fait singulier par les mesures suivantes :

A. *Etude de la conductivité électrique.*

Je me suis servi du dispositif de mesure décrit antérieurement (p. 35). La cellule avait la forme indiquée dans la figure 24. On y introduisait une solution pyridique de chlorure de glucinium d'une concentration donnée. Celle-ci était additionnée successivement de petites quantités pesées

de chlorure d'argent qui, par agitation mécanique, étaient dissoutes en quelques minutes. On déterminait la conductivité après chaque addition, jusqu'à ce que la solubilité à refus soit atteinte.

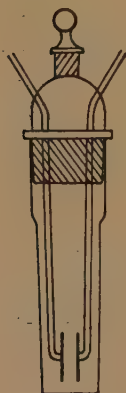


Fig. 24.

Trois solutions de chlorure de glucinium, de concentrations très différentes, ont été examinées. Les résultats des mesures sont notés dans le tableau XVI et graphiquement représentés par les figures 26, 27 et 28.

A titre de comparaison, nous avons tracé la courbe de conductivité de la pyridine pure additionnée de la même façon de ClAg (fig. 25).

L'allure générale des quatre courbes est la même. La conductivité augmente d'abord beaucoup avec la concentration en ClAg, puis tend vers une limite; cette influence des premières

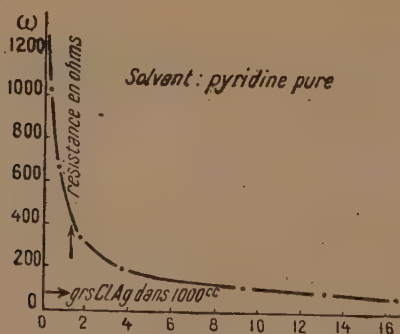


Fig. 25.

additions de ClAg apparaît aussi très nettement dans les solutions riches en chlorure de glucinium et conduisant déjà très bien le courant.

TABLEAU XVI

Conductivité d'une solution de chlorure d'argent									
dans la pyridine		dans une solution pyridique $\frac{n}{50}$ de Cl^2Gl		dans une solution pyridique $\frac{n}{10}$ de Cl^2Gl		dans une solution pyridique $\frac{n}{2}$ de Cl^2Gl			
résistance de la cellule	poids de ClAg dissous par litre	résistance de la cellule	poids de ClAg dissous par litre	résistance de la cellule	poids de ClAg dissous par litre	résistance de la cellule	poids de ClAg dissous par litre		
4700 ω	0,00	817,0	0,00	290,5	0,00	115,0	0,00		
6435	0,78	425,0	1,88	163,2	3,10	84,2	3,92		
3380	1,91	388,2	2,83	135,0	5,06	59,2	10,78		
2263	3,31	333,4	5,57	117,4	7,34	46,9	18,00		
1945	4,26	316,8	7,15	110,1	9,62	40,1	27,66		
1540	5,79	300,0	8,69	103,5	11,30	37,9	34,88		
1309	7,48	290,2	10,90	98,02	14,62	35,5	46,20		
1045	10,49	281,4	11,79	97,24	16,99	35,5	46,20		
860	13,49	282,5	13,84	95,70	19,53	35,3	56,72		
763	15,50	271,6	16,19	94,70	21,53	35,3	73,76		
		260,7	18,87	94,55	22,36	35,0	79,00		
		259,8	21,00	92,32	24,19				
				89,40	26,80				
				89,00	27,92				

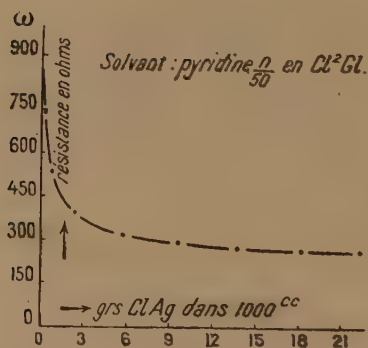


Fig. 26.

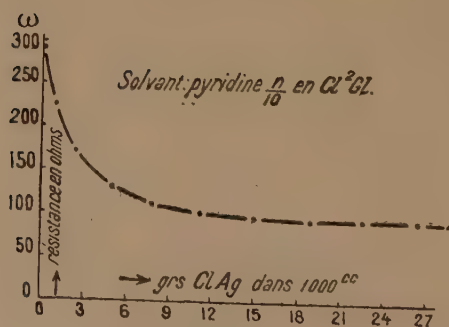


Fig. 27.

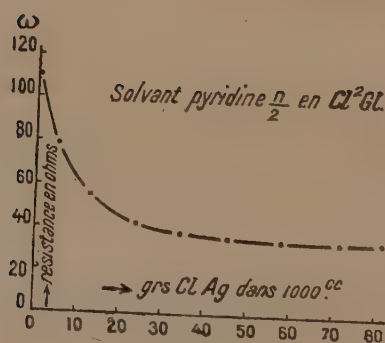


Fig. 28.

Aucune des trois courbes correspondant aux solutions des deux chlorures ne montre de point singulier, caractérisant la formation d'un complexe.

Pour donner une notion pratique de l'influence du chlorure d'argent sur la conductivité, disons qu'une solution de Cl^2Gl 2*n* conduit environ 5 fois mieux quand elle est saturée de ClAg que lorsqu'elle n'en contient pas.

B. Mesures de solubilité.

Nous avons déterminé la solubilité du chlorure d'argent

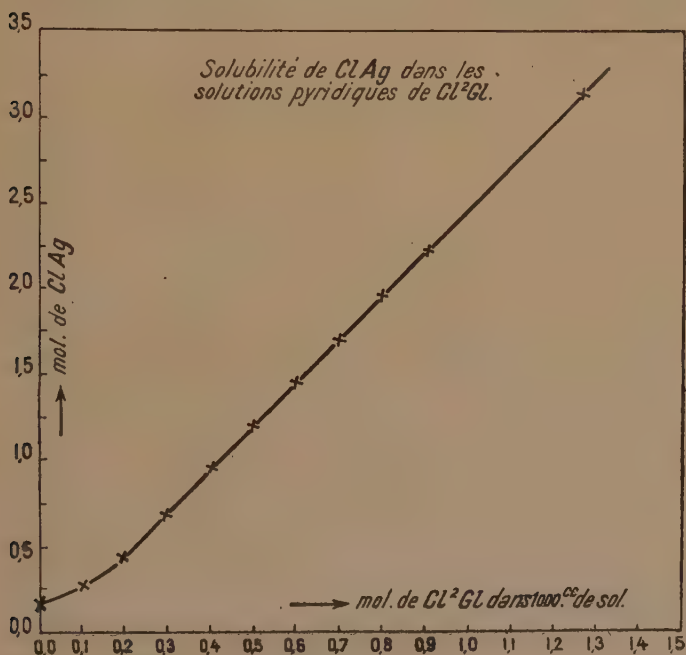


Fig. 29.

en fonction de la concentration en chlorure de glucinium. Les différentes solutions pyridiques de Cl^2Gl étaient obtenues par dilution de la même solution concentrée.

Un excès de ClAg finement broyé était ajouté à ces solutions qu'on agitait ensuite mécaniquement pendant 60 heures à 15° afin d'assurer leur saturation. Dans les liquides éclaircis par repos ou par centrifugation, le chlorure d'argent dissous était dosé pondéralement.

Les résultats sont portés dans le tableau XVII et représentés par le graphique de la figure 29. Les concentrations moléculaires du chlorure de glucinium sont portées en abscisses, celles du chlorure d'argent en ordonnées.

L'allure de cette courbe montre bien que la solubilité du chlorure d'argent n'est pas liée à la formation de combinaisons chimiques.

Le rapport moléculaire $\frac{\text{ClAg}}{\text{Cl}^2\text{Gl}}$ reste constant et sensiblement égal à 2,5. Comme le montre la dernière colonne du tableau les écarts sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales⁽¹⁾. Alors que la pyridine dissout à 15° environ 20 g. de chlorure d'argent par litre, une solution pyridique de chlorure de glucinium 2,5 *n* en dissout 450 g.

En concentrant dans le vide une solution pyridique de Cl^2Gl saturée de ClAg , nous avons isolé des cristaux délicescents contenant 5 molécules de Cl^2Gl , 8,04 de ClAg et 14,2 de pyridine. Cette dernière, visiblement, n'était pas entièrement combinée. Il s'agissait, sans doute, d'un mélange de Cl^2Gl $(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})^2$ et de ClAg non combiné.

Traitée par l'alcool anhydre, ladite solution donnait un précipité blanc, bleuissant rapidement au soleil ce qui semblait prouver aussi que le chlorure d'argent était libre dans la solution.

Depuis quelque temps, on cite un certain nombre de cas où la solubilité d'un sel peu soluble est accrue par la présence dans le solvant (eau) d'un autre sel, possédant avec le premier

(1) Les dosages dans les solutions concentrées ont été faites sur 1 cm³; la dernière solution était très visqueuse.

TABLEAU XVII

Solubilité du chlorure d'argent dans les solutions pyridiques de chlorure de glucinium.

Quantité de Cl ² Gl dissoute par litre		Quantité de ClAg dissoute par litre		Quantité de ClAg correspondant au rapport moléculaire : $\frac{\text{ClAg}}{\text{Cl}^2\text{Gl}} = 2,5$	Ecart o/o du rapport 2,5
poids en g.	en molécules	poids en g.	en molécules		
7,99	0,10	44,2	0,308	0,250	+ 23,2
15,98	0,20	62,7	0,438	0,500	- 12,4
23,98	0,30	97,7	0,682	0,750	- 9,0
31,97	0,40	141,1	0,985	1,000	- 1,5
39,97	0,50	179,7	1,254	1,250	+ 0,3
47,96	0,60	211,7	1,477	1,500	- 1,5
55,96	0,70	246,7	1,722	1,750	- 1,6
63,95	0,80	287,7	2,008	2,000	+ 0,4
71,95	0,90	322,0	2,247	2,250	- 0,13
79,94	1,00	356,0	2,484	2,500	- 0,6
102,32	1,28	449,2	3,130	3,200	- 2,18

un ion commun, sans qu'il paraisse se produire entre les deux sels une combinaison et l'on a rapporté cette augmentation de solubilité à l'action des champs électriques puissants des ions dissous.

Ainsi nous devons rappeler à propos des résultats inattendus de nos mesures de solubilité ci-dessus, l'accroissement de solubilité observé pour le chlorure d'argent dans les solutions aqueuses des hydracides ou des halogénures alcalins ou alcalino-terreux ⁽¹⁾, car dans ce cas il ne se forme pas de combinaisons non plus.

Notons cependant qu'il s'agit là de quantités de ClAg dissoutes bien plus faibles que celles que nous avons dosées dans les solutions pyridiques de Cl^2Gl .

Le chlorure d'aluminium aussi possède la propriété d'accroître la solubilité du chlorure d'argent dans la pyridine, mais dans une mesure beaucoup plus faible : la solution saturée de Cl^3Al a dissous 2,5 fois autant de ClAg que la pyridine seule (alors que dans le cas de Cl^2Gl ce rapport est de 22,5).

Ce pouvoir dissolvant des solutions pyridiques du chlorure de glucinium ne se manifeste ni envers le chlorure thalleux, ni envers le chlorure de plomb, malgré certaines analogies entre les trois chlorures d'Ag, Tl et Pb.

Le chlorure de thallium s'est montré aussi peu soluble dans la pyridine en présence qu'en l'absence de Cl^2Gl et la solubilité de celui-ci était même notablement diminuée par le chlorure de plomb : une solution pyridique saturée de Cl^2Pb donne avec une solution concentrée de Cl^2Gl un beau dépôt de fines aiguilles formées d'une combinaison des deux chlorures.

⁽¹⁾ DEDE et WALTHER, Über die Löslichkeit des Halogensilbers in konzentrierten Halogenidlösungen. *Zeitschr. f. anorg. und allg. Ch.*, t. CLXIII, 1927, p. 195.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail, je me suis proposé de déterminer les meilleures conditions de préparation du chlorure de glucinium et du glucinium métallique et d'étudier quantitativement quelques-unes de leurs propriétés.

Les résultats de mes recherches peuvent se résumer ainsi :

1° La préparation du chlorure de glucinium par la réaction : $\text{GlO} + \text{COCl}_2 \rightarrow \text{Cl}^2\text{Gl} + \text{CO}^2$, conduite de la manière que nous avons indiquée, permet d'atteindre aisément un rendement horaire de 30 à 40 g. de Cl^2Gl .

2° Le chlorure de glucinium sec se combine avec les chlorures alcalins, le chlorure de baryum et le chlorure de thallium en donnant des chloroglucicates du type : GlCl^4M^2 . Parmi ces chlorosels, seul celui de thallium est fusible sans décomposition.

En outre l'analyse thermique met en évidence un complexe de formule particulière, GlCl^5Tl , fusible aussi sans décomposition et dont le type ne se retrouve dans aucun autre cas.

3° En solution organique anhydre, le chlorure de glucinium se comporte comme un électrolyte anormal dont la courbe de conductibilité électrique présente en certains cas un maximum et un minimum et qui n'obéit pas à la loi de Kohlrausch.

Il nous paraît probable que ces solutions contiennent le chlorure de glucinium sous deux formes de grandeurs moléculaires inégales, le Cl^2Gl étant, en outre, combiné avec ses dissolvants.

4° La réduction du Cl^2Gl par les métaux alcalins ne sem-

ble pas susceptible de fournir une poudre métallique contenant plus de 70 à 80 o/o de Gl.

La préparation du glucinium par électrolyse ignée du chlorure vers 300° s'est heurtée surtout à l'impossibilité de trouver une anode pouvant résister à l'action combinée et singulièrement efficace du courant et du bain.

5° La préparation du glucinium par réduction de l'oxyde au moyen du charbon ne donne que du carbone jusqu'à 2 000° environ. Au-dessus de cette température le glucinium se volatilise. Il est vrai qu'on peut en retenir une partie en opérant en présence d'un métal étranger avec lequel il forme un alliage.

6° En modifiant sur quelques points la méthode de Stock, j'ai préparé du glucinium fondu par électrolyse du fluorure. Dans mes meilleures expériences, j'ai obtenu par heure 6 g. de glucinium à 99,5-99,8 o/o avec un rendement du courant moyen de 76 o/o.

7° La refonte du glucinium présente de grandes difficultés et semble nécessiter une étude spéciale.

Le glucinium est très sensible au recuit.

8° J'ai essayé de déterminer la force électro-motrice du glucinium en l'opposant à des solutions organiques anhydres de son chlorure, mais ni dans les chaînes galvaniques ni dans les mesures de la tension de décomposition du chlorure dans ces mêmes milieux, on n'a pu atteindre un potentiel cathodique assez bas pour qu'il représente réellement le potentiel du glucinium dans un système réversible : le glucinium attaque, en effet, toutes les solutions organiques de son chlorure que nous avons examinées.

9° Il attaque l'alcool éthylique avec formation d'éthylate de glucinium. L'addition de Cl^2Gl accélère énergiquement cette réaction.

10° Les solutions pyridiques du chlorure de glucinium possèdent un remarquable pouvoir de dissolution vis-à-vis de ClAg . La solubilité de ClAg dans ce milieu varie sans dis-

continuité et proportionnellement à la concentration en Cl^2Gl . Dans une solution pyridique saturée de Cl^2Gl , elle est 22,5 fois plus grande que dans la pyridine pure.

*Laboratoire de Chimie générale de l'Ecole de Physique
et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.*

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

	Pages
Préparation et propriétés du chlorure de glucinium . . .	2

CHAPITRE II

Analyse thermique des systèmes binaires formés par le chlorure de glucinium anhydre avec divers chlorures métalliques	14
---	----

CHAPITRE III

La conductivité électrique du chlorure et du bromure de glucinium dans quelques solvants organiques anhydres	35
--	----

CHAPITRE IV

Essais de préparation du glucinium à partir de son chlorure	54
---	----

CHAPITRE V

Essais de réduction de la glucine au four à induction à haute fréquence.	63
--	----

CHAPITRE VI

Préparation du glucinium par électrolyse du fluorure. . .	68
---	----

CHAPITRE VII

Propriétés du glucinium.	75
----------------------------------	----

CHAPITRE VIII

	Pages
Force électromotrice du glucinium	79

CHAPITRE IX

I. Examen de la réaction du glucinium sur les solutions éthyliques et pyridiques de son chlorure	87
II. Pouvoir dissolvant des solutions pyridiques du chlorure de glucinium vis-à-vis du chlorure d'argent	91

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le moment magnétique atomique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 décembre 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

